



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 42 845 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
C 08 K 3/00

C 08 L 23/06  
C 08 L 23/08  
C 08 L 23/12  
C 08 L 23/16  
C 08 J 7/16  
// (C08L 23/06, 71:12)  
(C08L 27/06, 27:16)  
(C08L 69/00, 33:12)

⑯ Aktenzeichen: 198 42 845.6  
⑯ Anmeldetag: 18. 9. 98  
⑯ Offenlegungstag: 1. 4. 99

DE 198 42 845 A 1

⑯ Unionspriorität:  
273522/97 18. 09. 97 JP  
278144/97 24. 09. 97 JP  
287960/97 03. 10. 97 JP

⑯ Erfinder:  
Hasegawa, Naoki, Aichi, JP; Okamoto, Hirotaka, Aichi, JP; Kawasumi, Masaya, Aichi, JP; Usuki, Arimitsu, Aichi, JP; Okada, Akane, Aichi, JP

⑯ Anmelder:  
Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi, JP

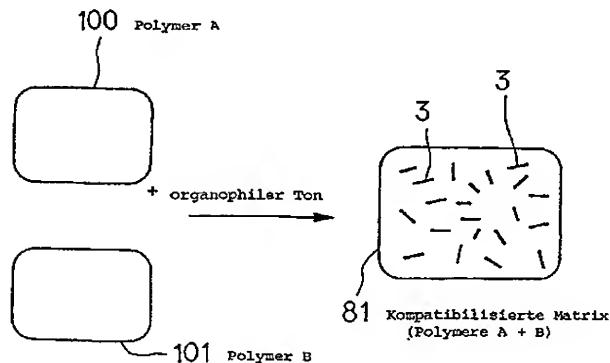
⑯ Vertreter:  
Blumbach, Kramer & Partner GbR, 81245 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Harz-Verbundstoff

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft einen Harz-Verbundstoff, der leicht zu einem Verbundstoff verarbeitet werden kann und einen weiten Anwendungsbereich hat und dessen physikalische Eigenschaften in passender Weise gesteuert werden können. Der Harz-Verbundstoff gemäß der Erfindung ist ein Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton und ein Polymer umfaßt, worin (a) das Polymer zwei oder mehrere Polymere umfaßt, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe aufweist; oder (b) das Polymer ein Copolymer umfaßt, das eine funktionelle Gruppe aufweist.



DE 198 42 845 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Harz-Verbundstoff mit verbesserten Eigenschaften wie beispielsweise einem verbesserten Elastizitätsmodul.

Es wurden Versuche unternommen, einem organischen Polymer-Material einen Ton zuzusetzen und zuzumischen, um dessen mechanische Eigenschaften zu verbessern. Beispielsweise wurden Verfahren zum Dispergieren von Ton in Nylon-Polymeren, Vinyl-Polymeren, einem wärmehärtenden Polymer wie beispielsweise einem Epoxy-Harz oder in Kautschuken offenbart (japanische offengelegte Patentveröffentlichungen Nr. 62-74,957 und Nr. 1-198,645; E.P. Giannellis et al., Chem. Mater. 5 (1993), 1694-1696; usw.). In diesen Dokumenten wurden die folgenden Verfahrensweisen zum Dispergieren des Tons angewendet: Der Ton wurde mit einem organischen Material verträglich bzw. kompatibel gemacht, indem man ein organisches Onium-Ion zum Starten der Polymerisation eines Monomers zwischen den Schichten des Tons verwendete; der Ton wurde mit Wachstums-Keimen versetzt; und es wurde ein polymerisiertes Material in die Zwischenschicht-Abschnitte des Tons eingelegt, indem man die Materialien zusammen knetete.

Ein Ton-Verbundstoff, der nach einem der herkömmlichen Verfahren erhalten wurde, die vorstehend angegeben wurden, wies jedoch den Nachteil einer schlechten Affinität des Tons zu einem nicht-polaren Polymer auf. Dementsprechend ließ sich ein nicht-polares Polymer nicht in einfacher Weise zwischen die Tonschichten einführen, um den Schichtenabstand aufzuweiten. Daher war es schwierig, den Ton einheitlich in dem gesamten nicht-polaren Polymer zu dispergieren.

Darüber hinaus wird selbst dann, wenn Polymere wie beispielsweise Polystyrol in den Raum zwischen die Tonschichten eingelagert werden, nur eine einzelne Schicht eingelagert, so daß das Ausmaß des interlaminaren Quellens beschränkt ist.

Um diese Probleme zu überwinden, wurden – wie in Fig. 9 gezeigt – bereits früher vorgeschlagen, einen Ton 7 mittels eines organischen Onium-Ions 6 in einen organophilen Ton 3 umzuwandeln. Dieser wird dann in Gast-Molekülen 91 dispergiert, die polare Gruppen 910 aufweisen (japanische offengelegte Patentveröffentlichung Nr. 8-333,114).

Die vorliegende Erfindung schafft einen Harz-Verbundstoff, der leicht zu einem Verbundstoff verarbeitet werden kann und einen weiten Anwendungsbereich aufweist und dessen physikalische Eigenschaften in passender Weise gesteuert werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton und Polymere umfaßt, wodurch

- (a) das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet wird, worin wenigstens eines eine funktionelle Gruppe aufweist; oder
- (b) das Polymer aus einem Copolymer gebildet ist, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt das Polymer eine funktionelle Gruppe, die eine hohe Affinität für einen organophilen Ton aufweist. Da die funktionelle Gruppe mit dem organophilen Ton in Wechselwirkung tritt, wird der organophile Ton auf molekularer Ebene in dem Polymer, das funktionelle Gruppen aufweist, dispergiert. So können die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs verbessert werden.

Der erste Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß das Polymer zwei oder mehrere Polymere um-

faßt, von denen wenigstens eines eine funktionelle Gruppe aufweist.

Vorzugsweise wird das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet, und wenigstens eines von ihnen umfaßt eine funktionelle Gruppe.

Diese funktionelle Gruppe tritt in Wechselwirkung mit dem hydrophilen organophilen Ton, so daß der organophile Ton auf molekularer Ebene in dem Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, dispergiert wird.

10 Das Schlüssel-Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß der Dispersionszustand des organophilen Tons in Abhängigkeit davon schwankt, ob die beiden oder ob mehrere Polymere miteinander verträglich oder unverträglich sind.

15 Wenn die beiden oder mehrere Polymere miteinander verträglich sind, bilden ein Polymer A 100 und ein Polymer B 101 eine kompatibilisierte Matrix 81, wie dies in den Fig. 1A und 1B gezeigt ist. In der kompatibilisierten Matrix 81 weist wenigstens ein Polymer eine funktionelle Gruppe auf.

20 Aufgrund dieser Struktur tritt die funktionelle Gruppe mit einem hydrophilen organophilen Ton 3 in Wechselwirkung, so daß der organophile Ton 3 auf molekularer Ebene einheitlich in der kompatibilisierten Matrix 81 dispergiert wird.

Wenn andererseits die zwei oder mehreren Polymere unverträglich miteinander sind, sammeln sich Moleküle des Polymers A, während sich Moleküle des Polymers B unabhängig davon sammeln, so daß ein Polymer A 103 eine Matrix 821 bildet und ein weiteres Polymer B 104 eine Micelle 822 in der Matrix 821 bildet, wie dies in Fig. 2A gezeigt ist.

30 Auf diese Weise wird eine unverträgliche bzw. inkompatibilisierte Matrix 82 gebildet, die zwei oder mehrere miteinander unverträgliche Polymere umfaßt. Der so gebildete Zustand kann einer aus einem See und Inseln bestehenden Struktur ähnlich angesehen werden, die einen See (Matrix) und Inseln (Micellen) umfaßt, die darin schwimmen.

35 Wenigstens ein Polymer, das aus den Polymeren gewählt ist, d. h. ein Polymer, das als Matrix dient, und ein Polymer, das zur Micellen-Bildung in der inkompatibilisierten Matrix dient, weist eine funktionelle Gruppe auf, die eine hohe Affinität zu dem organophilen Ton hat. Diese funktionelle Gruppe tritt mit dem organophilen Ton in Wechselwirkung,

40 so daß der organophile Ton auf molekularer Ebene in dem Polymer, das die funktionelle Gruppe aufweist, dispergiert wird.

45 Wenn nämlich das Polymer A 103, das die Matrix 821 in der inkompatibilisierten Matrix 82 bildet, eine funktionelle Gruppe aufweist, wie dies in Fig. 2B gezeigt ist, wird der organophile Ton 3 in der Matrix 821 dispergiert.

Wenn das Polymer A 103, das die Matrix 821 bildet, und 50 das Polymer B 104, das die Micelle 822 bildet, jeweils eine funktionelle Gruppe aufweisen, wie dies in Fig. 2C gezeigt ist, wird der organophile Ton in der Matrix 821 wie auch in der Micelle 822 dispergiert.

55 Wenn das Polymer B 104, das die Micelle 822 in der inkompatibilisierten Matrix 82 bildet, eine funktionelle Gruppe aufweist, wie dies in Fig. 2D gezeigt ist, wird der organophile Ton 3 in der Micelle 822 dispergiert.

Wie oben angegeben, schwankt der Zustand (oder die Morphologie) der Dispersion des organophilen Tons in Abhängigkeit davon, ob die zwei oder mehreren Polymere miteinander verträglich oder unverträglich sind und – im letzten genannten Fall – weiter in Abhängigkeit davon, ob das Polymer, das als Matrix dient, eine funktionelle Gruppe aufweist oder das Polymer, das als Micelle dient, eine funktionelle Gruppe aufweist. Dementsprechend beeinflußt ein derartiger Unterschied des Dispersionszustandes signifikant die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs.

60 Der zweite Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht

darin, daß das Polymer, das aus einem Copolymer gebildet ist, eine funktionelle Gruppe aufweist.

Vorzugsweise ist das Polymer aus einem Copolymer gebildet, das eine funktionelle Gruppe aufweist. Der Begriff "Copolymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist", wie er in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, bedeutet ein Copolymer, das aus einem Monomer besteht, das eine funktionelle Gruppe aufweist, und aus einem Monomer besteht, das mit dem Monomer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, copolymerisierbar ist.

Dementsprechend weist der Harz-Verbundstoff gemäß der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auf, beispielsweise einen exzellenten Elastizitätsmodul und insbesondere eine exzellente mechanische Festigkeit. Außerdem weist das Polymer ausgezeichnete Gassperr-Eigenschaften auf. Es wird davon ausgegangen, daß diese exzellenten Eigenschaften durch den folgenden Mechanismus zustande gebracht werden, ohne jedoch auf diesen beschränkt zu sein.

Wie in Fig. 3 gezeigt, weist ein Copolymer 1 eine funktionelle Gruppe 10 auf. Aufgrund dieser Struktur gehen die funktionelle Gruppe 10 und der organophile Ton 3 eine Wechselwirkung miteinander ein. Diese macht es möglich, daß das Copolymer 1 in die Schichten des organophilen Tons 3, der eine Mehrschichten-Struktur aufweist, eingelagert wird, so daß der organophile Ton 3 in dem Copolymer 1 auf molekularer Ebene dispergiert wird. Als Ergebnis dessen wird die Molekülbewegung des Copolymers durch den organophilen Ton behindert, wodurch ein Harz-Verbundstoff hergestellt wird, der ausgezeichnete mechanische Eigenschaften aufweist.

Da außerdem der organophile Ton in der aus dem Copolymer bestehenden Matrix fein dispergiert ist, hat der Harz-Verbundstoff ausgezeichnete Gassperr-Eigenschaften.

Aufgrund der vorliegenden Erfindung ist es möglich, einen Harz-Verbundstoff zu schaffen, der leicht zu einem Verbundstoff verarbeitet werden kann und einen weiten Anwendungsbereich aufweist. Außerdem können dessen physikalische Eigenschaften in passender Weise gesteuert werden.

Die Erfindung wird nachfolgend weiter anhand der Zeichnungen im Detail erläutert. Es zeigen:

Fig. 1A eine erläuternde Ansicht der miteinander verträglichen Polymere A und B gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 1B eine erläuternde Ansicht des Dispersionszustandes eines organophilen Tons in einer verträglichen bzw. kompatiblen Matrix gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2A eine erläuternde Ansicht von nicht miteinander verträglichen bzw. inkompatiblen Polymeren A und B gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2B bis 2D erläuternde Ansichten, die den Dispersionszustand eines organophilen Tons in einer inkompatiblen Matrix gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen;

Fig. 3 eine erläuternde Ansicht, die einen Harz-Verbundstoff zeigt, der ein Polymer umfaßt, das aus einem Copolymer mit einer funktionellen Gruppe gebildet ist, in dem ein organophiler Ton gemäß der vorliegenden Erfindung dispergiert ist;

die Fig. 4A bis 4C erläuternde Ansichten eines Copolymers;

Fig. 5A eine erläuternde Ansicht eines Polymers vor einer Modifikation gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 5B eine erläuternde Ansicht eines modifizierten Polymers gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 6 eine erläuternde Ansicht eines organophilen Tons gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 7 eine Mikrophotographie (Vergrößerung 30 000) ei-

ner Zusammensetzung des Harz-Verbundstoffs, die den Dispersionszustand des organophilen Tons in der inkompatibilisierten Matrix gemäß Beispiel 2 der vorliegenden Erfindung zeigt;

5 Fig. 8 eine erläuternde Ansicht eines Verfahrens zur Herstellung eines Harz-Verbundstoffs gemäß Beispiel 7 der vorliegenden Erfindung; und

Fig. 9 eine erläuternde Ansicht eines Harz-Verbundstoffs gemäß dem herkömmlichen Stand der Technik.

10 Die Erfindung wird nachfolgend weiter beschrieben, wobei auch Bezug auf spezielle Ausführungsformen genommen wird. Diese sollten jedoch nicht als beschränkend verstanden werden, sondern lediglich als die Erfindung erläuternd.

15 Fall, in dem das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet wird, bei denen eine funktionelle Gruppe umfaßt:

### Polymer

20 Beispiele des Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, schließen ein Copolymer mit einer funktionellen Gruppe und ein modifiziertes Polymer ein, das eine funktionelle Gruppe aufweist, die in dieses auf dem Weg einer Modifikation eingeführt wird.

Zuerst wird nachfolgend ein Copolymer beschrieben, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt, bedeutet ein Copolymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, ein Copolymer, das aus einem funktionalen Monomer 11, das eine funktionelle Gruppe 10 aufweist, und einem Monomer 12 besteht, das mit dem funktionalen Monomer 11 copolymerisierbar ist.

Die Art des Copolymers, im Hinblick auf die Verteilung 35 des funktionalen Monomers in dem Copolymer, ist nicht in besonderer Weise beschränkt. Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt ist, kann das Copolymer ein statistisches Copolymer sein (Fig. 4A), in dem die funktionalen Monomere 11 statistisch in dem Copolymer verteilt sind, oder das Copolymer 40 kann ein alternierendes Copolymer sein (Fig. 4C), in dem funktionale Monomere und ein damit copolymerisierbares Monomer abwechselnd miteinander verbunden sind. Außerdem können Sequenzen einer Mehrzahl der funktionalen Monomere 11 in dem Copolymer verteilt sein, wie dies in 45 Fig. 4B gezeigt ist. Allgemein nähert sich in dem Maße, wie die Menge der funktionalen Monomere in dem Copolymer ansteigt, der Charakter des Copolymers notwendigerweise einem Block-Copolymer. Außerdem kann das Copolymer durch Verwendung eines Monomers, das zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen aufweist, verzweigt sein.

Die funktionelle Gruppe, die eingeführt wird, ist nicht in besonderer Weise begrenzt, solange sie in die Tonschichten eingelagert werden kann. Ob eine funktionelle Gruppe in die Tonschichten eingelagert wird oder nicht, kann anhand einer 55 Verfahrensweise beurteilt werden, die die Schritte umfaßt, daß man ein funktionales Monomer, das die funktionelle Gruppe aufweist, mit einem organophilen Ton mischt und danach den Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons durch Röntgenbeugung mißt. Wenn eine Einlagerung 60 stattgefunden hat, ist der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons aufgeweitet.

Einige bevorzugte Beispiele der funktionellen Gruppen, die eingelagert werden können, schließen ein: Funktionelle Gruppen wie beispielsweise Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen,

Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen, Imid-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatische Ringe wie z. B. Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe, Pyrrol-Ringe, Furan-Ringe und Thiophen-Ringe.

Das funktionale Monomer ist nicht in besonderer Weise beschränkt, solange es ein polymerisierbares Monomer ist, das eine funktionelle Gruppe aufweist. Eine oder mehrere funktionelle Gruppen sind in dem Monomer zugegen. Wenn zwei oder mehr funktionelle Gruppen zugegen sind, können die funktionellen Gruppen gleich oder verschieden sein. Beispiele des Monomers, das eine derartige funktionelle Gruppe aufweist, schließen Acryl-Monomere wie beispielsweise Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat und Propyl-(meth-)acrylat, Aryl-Amide wie beispielsweise (Meth-)Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid und Ethyl-(meth-)acrylamid, Verbindungen, die ungesättigte Kohlenstoffatome aufweisen wie beispielsweise (Meth-)Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleinid, und Monomere ein, die aromatische Ringe aufweisen, beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe und Thiophen-Ringe, Beispiele sind Styrol, Vinylpyridin und Vinylthiophen.

Das funktionale Monomer kann ein Monomer sein, das zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen (z. B. Vinyl-Gruppen) in einem Molekül aufweist.

Beispiele des Monomers, das mit dem funktionalen Monomer copolymerisierbar ist, schließen ein: Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die eine Doppelbindung aufweisen, wie z. B. Ethylen, Propylen, Buten und Pental; Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die eine Dreifach-Bindung aufweisen, wie beispielsweise Acetylen und Propin; und Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die zwei oder mehrere konjugierte ungesättigte Bindungen aufweisen, wie beispielsweise Butadien und Isopren. Eine verzweigte Struktur oder eine Ringstruktur kann in der Kohlenwasserstoff-Kette dieser Verbindungen zugegen sein.

Abhängig von der Kombination mit dem funktionalen Monomer können die oben aufgezählten Monomere Acryl-Monomere wie beispielsweise Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat und Propyl-(meth-)acrylat, Acrylamide wie beispielsweise (Meth-)Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid und Ethyl-(meth-)acrylamid und Monomere sein, die einen aromatischen Ring aufweisen, wie z. B. Styrol und Methylstyrol. Der aromatische Ring kann eine Substituenten-Gruppe aufweisen, wie im Fall von Methylstyrol. Außerdem kann das Monomer zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen in einem Molekül aufweisen.

Ob das Monomer ein Monomer mit einer funktionellen Gruppe oder ein Monomer ist, das mit dem eine funktionelle Gruppe aufweisenden Monomer copolymerisierbar ist, wird relativ bestimmt. Das Monomer mit der funktionellen Gruppe bedeutet ein Monomer, dessen Wechselwirkung mit den Tonschichten größer ist als diejenige mit dem Monomer. Beispielsweise wird im Fall eines Ethylen-Styrol-Copolymers Styrol, das eine größere Wechselwirkung mit den Tonschichten zeigt, das Monomer mit einer funktionellen Gruppe. Im Fall eines Styrol-Vinyloxazolin-Copolymers wird Vinyloxazolin, das eine größere Wechselwirkung zeigt, das Monomer mit der funktionellen Gruppe. Dementsprechend zeigt ein Monomer-Teil mit einer funktionellen Gruppe, der aus einem Monomer mit einer funktionellen Gruppe in einem Copolymer besteht, eine stärkere Wechselwirkung mit den Tonschichten als andere Teile des Copolymers.

Als nächstes wird nachfolgend das modifizierte Polymer beschrieben.

Unter dem Begriff "modifiziertes Polymer" wird ein Polymer verstanden, das durch die Modifikation eines Polymers 102 gemäß Fig. 5A erhalten wird, so daß eine funktionelle

Gruppe 10 in eine Seitenkette oder in die Hauptkette eingeführt wird, wie dies in Fig. 5B gezeigt ist. Beispiele des Polymers schließen ein: Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polypenten, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Buten-Copolymere, Polybutadien, Polyisopren, hydriertes Polybutadien, hydriertes Polyisopren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Ethylen-Buten-Dien-Copolymere, Butyl-Kautschuk, Polystyrol, Styrol-Butadien-Copolymere, Copolymeren aus Styrol und hydriertem Butadien, Polyamide, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Polyphenylenether, Polyphenylsulfide, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyarylate, Polymethylpenten, Polyphthalimid, Polyethernitril, Polybenzimidazol, Polycarbodiimid, Polytetrafluorethylen, Fluor-Harze, Polyamidimide, Polyetherimide, Flüssigkristall-Polymeren, Epoxy-Harze, Melamin-Harze, Harnstoff-Harze, Diallylphthalat-Harze, Phenol-Harze, Polysilane, Polysiloxane, Silicon-Harze und Urethan-Harze.

Die funktionelle Gruppe, die durch die Modifikation eingeführt wird, ist nicht in besonderer Weise beschränkt, so weit dadurch das Polymer zwischen die Tonschichten eingelagert werden kann. Ob eine funktionelle Gruppe zwischen die Tonschichten eingelagert wird oder nicht, kann anhand einer Verfahrensweise beurteilt werden, die die Schritte des Mischens einer Verbindung, die die funktionelle Gruppe aufweist, mit einem organophilen Ton und das anschließende Messen des Zwischenschicht-Abstands des organophilen Tons durch Röntgenbeugung umfaßt. Wenn eine Einlagerung stattgefunden hat, ist der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons aufgeweitet.

Einige bevorzugte, nicht-beschränkende Beispiele der funktionellen Gruppe schließen funktionelle Gruppen wie Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatische Ringe wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe, Pyrrol-Ringe, Furan-Ringe und Thiophen-Ringe ein. Aufgrund des Vorhandenseins einer derartigen funktionellen Gruppe wird die Dispergierbarkeit des organophilen Tons in dem modifizierten Polymer weiter verbessert.

Im Fall eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe wie beispielsweise eine Polystyrol-Gruppe aufweist, ist die funktionelle Gruppe, die zur Modifikation eingeführt werden soll, vorzugsweise eine funktionelle Gruppe, die eine stärkere Wechselwirkung mit den Schichten des Tons aufweist.

Als nächstes wird die Verwendung einer Kombination aus zwei oder mehreren Polymeren nachfolgend unter Bezugnahme auf den Fall erklärt, in dem die Polymere miteinander verträglich sind, und unter Bezugnahme auf den Fall, in dem die Polymere nicht miteinander verträglich sind.

55 (a) Fall, in dem Polymere miteinander verträglich sind

Die zwei oder mehreren Polymere sind nicht in besonderer Weise beschränkt, soweit die Polymere miteinander verträglich sind. Beispieleweise sind die folgenden Kombinationen möglich:

Zum einen ist die Struktur der Hauptkette eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, vorzugsweise identisch oder ähnlich derjenigen des anderen Polymers, das mit dem erstgenannten kombiniert werden soll. Wenn diese Bedingung eingehalten wird, sind die beiden oder mehreren Polymere miteinander verträglich. Eine spezielle Kombination umfaßt jedes der vorstehend beschriebenen modifizier-

ten Polymere und das entsprechende Polymer vor der Modifikation. Jedoch muß dabei vorsichtig vorgegangen werden, da ein modifiziertes Polymer und das entsprechende Polymer vor der Modifikation nicht miteinander verträglich sein können, wenn der Modifikationsgrad übermäßig stark ist. Da der Modifikationsgrad des modifizierten Polymers in Abhängigkeit von der Art des Polymers schwankt, kann dies nicht speziell angegeben werden.

Einige veranschaulichende, nicht-beschränkende Beispiele der Kombination eines nicht-modifizierten Polymers und des entsprechenden modifizierten Polymers schließen ein: Eine Kombination aus Polyethylen (nachfolgend kurz bezeichnet mit "PE") und modifiziertem PE, eine Kombination aus Polypropylen (nachfolgend kurz bezeichnet als "PP") und modifiziertem PP; und eine Kombination aus einem Ethylen-Propylen-Kautschuk (nachfolgend kurz bezeichnet als "EPR") und modifiziertem EPR.

Zum zweiten sind die Struktur des Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, und diejenige des anderen Polymers, das mit dem erstgenannten kombiniert werden soll, partiell miteinander identisch. Beispielsweise umfaßt eine Kombination ein Copolymer, das die funktionelle Gruppe aufweist, und ein mit dem Copolymer verträgliches Polymer. Einige veranschaulichende, nicht-beschränkende Beispiele einer derartigen Kombination schließen ein: Eine Kombination aus einem Ethylen-Acrysäure-Copolymer und PE und eine Kombination aus einem Ethylen-Methylacrylat-Copolymer und PE. Jedoch muß auch in diesem Zusammenhang vorsichtig vorgegangen werden, da ein Inkompatibilitätsproblem auftritt, wenn die Menge eines von dem übereinstimmenden Strukturbestandteil verschiedenen Monomers (in den vorliegenden Beispielen: Acrysäure bzw. Methylacrylat) übermäßig groß ist. Da die Menge der verschiedenen Monomer-Komponenten in Abhängigkeit von den Arten des jeweiligen Polymers schwankt, kann dies nicht speziell angegeben werden.

Zum dritten tritt selbst dann, wenn die Struktur der Hauptkette eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, von derjenigen des anderen Polymers verschieden ist, die mit dem erstgenannten Polymer kombiniert werden soll, kein Problem insoweit auf, als diese Polymere miteinander verträglich sind. Beispiele derartiger Kombinationen schließen ein: Eine Kombination aus Polyphenylenoxid (nachfolgend kurz bezeichnet als "PPO") und Polystyrol, eine Kombination aus Polystyrol und Polyvinylmethylether, eine Kombination aus Polyvinylchlorid und Polycaprolacton, eine Kombination aus Polymethylmethacrylat (nachfolgend kurz bezeichnet als "PMMA") und Polyvinylidenfluorid und eine Kombination aus Polycarbonat und einem Methylmethacrylat-Copolymer (nachfolgend kurz bezeichnet als "MMA").

(b) Fall in dem die Polymere miteinander unverträglich sind

Die zwei oder mehreren Polymere sind nicht in besonderer Weise beschränkt, soweit die Polymere miteinander unverträglich sind. Beispielsweise sind die folgenden Kombinationen möglich:

Beispiele der Kombination eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe aufweist, und eines anderen Polymers schließen eine Kombination ein, die das oben beschriebene Copolymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, oder das oben beschriebene modifizierte Polymer und ein Polymer umfaßt, das mit dem vorstehend beschriebenen Polymer nicht verträglich ist.

Einige veranschaulichende, nicht-beschränkende Beispiele des Polymers, das mit dem Copolymer oder dem modifizierten Polymer nicht verträglich ist, schließen ein: Poly-

ethylen, Polypropylen, Polybuten, Polypenten, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Buten-Copolymere, Polybutadien, Polyisopren, hydriertes Polybutadien, hydriertes Polyisopren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Ethylen-Buten-Dien-Copolymere, Butyl-Kautschuk, Polystyrol, Styrol-Butadien-Copolymere, Polymere aus Styrol und hydriertem Butadien, Polyamide, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Polyphenylether, Polyphenylensulfide, Polyether-sulfone, Polyetherketone, Polarylate, Polymethylpenten,

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9995 9995 9995 9995 99

Onium-Ion modifiziert wird, das sechs oder mehr Kohlenstoffatome aufweist. Der Grund hierfür ist, daß dann, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome geringer als sechs ist, die Hydrophilie des organischen Onium-Ions so hoch ist, daß die Verträglichkeit bzw. Kompatibilität des organischen Onium-Ions mit dem Polymer sinken kann.

Beispiele der organischen Onium-Ionen schließen ein: Hexylammonium-Ionen, Octylammonium-Ionen, 2-Ethylhexylammonium-Ionen, Dodecylammonium-Ionen, Laurylammonium-Ionen, Octadecylammonium-Ionen (Stearylammonium-Ionen), Dioctyldimethylammonium-Ionen, Trioctylammonium-Ionen, Distearyldimethylammonium-Ionen, Stearyltrimethylammonium-Ionen und Ammonium-laurat-Ionen.

Es ist bevorzugt, einen Ton zu verwenden, der eine größere Oberfläche zum Kontakt mit dem Polymer aufweist. Wenn die Kontakt-Oberfläche größer ist, kann das Ausmaß der Quellung zwischen den Schichten des Tons erhöht werden. Die Kation-Austauschkapazität des Tons liegt vorzugsweise bei 50 bis 200 Milliäquivalenten/100 g Ton. Wenn die Kation-Austauschkapazität geringer ist als 50 Milliäquivalente/100 g Ton ist, ist der Austausch der Onium-Ionen unzureichend, und das Quellen des Tons im Bereich zwischen den Schichten kann schwierig sein. Wenn dagegen die Kation-Austauschkapazität höher liegt als 200 Milliäquivalente/100 g Ton, ist die Bindungsfestigkeit zwischen den Schichten des Tons so stark, daß das Quellen des Tons im Bereich zwischen den Schichten schwierig sein kann.

Beispiele des Tons schließen ein: Smectit-Tone wie beispielsweise Montmorillonite, Saponite, Hectorite, Beidellite, Stibensite und Nontronite sowie Vermiculit, Halloysit und Glimmer. Diese Substanzen können natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Substanzen sein.

Der Gehalt an einzusetzendem organischen Onium-Ion liegt vorzugsweise bei 0,3 bis 3 Äquivalenten der Ionen-Austauschkapazität des Tons. Wenn der Gehalt geringer als 0,3 Äquivalente ist, kann das Quellen des Tons im Bereich zwischen den Schichten schwierig sein, während dann, wenn der Gehalt höher ist als 3 Äquivalente, eine Verschlechterung des Polymers auftreten kann, wodurch eine Verfärbung des Harz-Verbundstoffs hervorgerufen wird.

Noch mehr bevorzugt liegt der Gehalt des zu verwendenden organischen Onium-Ions bei 0,5 bis 2 Äquivalenten der Ionen-Austauschkapazität des Tons. Wenn der Gehalt innerhalb dieses Bereichs liegt, kann das Quellen des Tons im Bereich zwischen den Schichten weiter verstärkt werden, und die qualitative Verschlechterung und die Verfärbung des Harz-Verbundstoffs kann besser verhindert werden.

Die Zusatzmenge des organophilen Tons liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 200 Gew.-Teilen, bezogen auf die Gesamtmenge von 100 Gew.-Teilen der zwei oder mehreren Polymere. Innerhalb dieses Bereichs werden die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs erhöht. Wenn die Menge an zugesetztem organophilem Ton geringer ist als 0,01 Gew.-Teile, kann die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch den Zusatz des organophilen Tons nicht bemerkt werden. Wenn andererseits die Menge höher ist als 200 Gew.-Teile, wird die Viskosität des Harz-Verbundstoffs so hoch, daß dessen Formbarkeit schlecht werden kann.

Noch mehr bevorzugt liegt die zuzusetzende Menge des organophilen Tons im Bereich von 0,1 bis 100 Gew.-Teilen. Innerhalb dieses Bereichs sind die mechanischen Eigenschaften und die Formbarkeit des resultierenden Harz-Verbundstoffs gut ausgewogen. Eine besonders bevorzugte Menge ist eine Menge im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen.

#### Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons

In dem Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, wird der organophile Ton vorzugsweise in Teilchen dispergiert, die eine Größe von 1  $\mu\text{m}$  oder weniger aufweisen. Dieser Zustand der Dispersion verbessert die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs.

Außerdem ist es bevorzugt, daß das Polymer zwischen die Schichten des Tons eingelagert wird. Die Einlagerung verstärkt die Grenzfläche zwischen der Ton-Oberfläche und dem Polymer und erhöht so die verstärkende Wirkung des organophilen Tons, die auf das Polymer ausgeübt werden soll. Der Begriff "Einlagerung", wie er in der Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, bedeutet einen Zustand, in dem der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons nach Herstellung des Verbundstoffs aus organophilem Ton und modifiziertem Polymer größer ist als der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons vor Herstellung des Verbundstoffs aus organophilem Ton und Polymer. Dieser Zustand kann beispielsweise mittels Röntgenbeugung beobachtet werden.

Noch mehr bevorzugt wird der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons nach Herstellung des Verbundstoffs aus organophilem Ton und Polymer um 10  $\text{\AA}$  (1 nm) oder mehr vergrößert, verglichen mit dem Zwischenschicht-Abstand vor der Verarbeitung der Substanzen zu einem Verbundstoff. Noch mehr bevorzugt wird der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons um 30  $\text{\AA}$  (3 nm) oder mehr vergrößert. Besonders bevorzugt wird der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons um 100  $\text{\AA}$  (10 nm) oder mehr vergrößert. Diese Vergrößerung erhöht den Teil des Polymers, der durch den organophilen Ton festgehalten wird, und erhöht so die verstärkende Wirkung des organophilen Tons.

Noch mehr bevorzugt verschwindet die Mehrschichten-Struktur des organophilen Tons, und der organophile Ton wird als Substanz mit einer einzigen Schicht dispergiert. Dieser Dispersionszustand erhöht weiter den Anteil des Polymers, der durch den organophilen Ton festgehalten wird, und erhöht so die verstärkende Wirkung des organophilen Tons.

Selbst in dem oben beschriebenen Fall kann jedoch eine gewisse Menge des organophilen Tons eine Mehrschichten-Struktur aufweisen, die mehrere Schichten umfaßt, soweit die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs nicht nachteilig beeinträchtigt werden.

#### Verwendung des Harz-Verbundstoffs

Der Harz-Verbundstoff gemäß der vorliegenden Erfindung kann bei der Herstellung von beispielsweise spritzgegossenen Gegenständen, durch Extrusionsformen gebildeten Gegenständen, durch Blasformen gebildeten Gegenständen, durch Preßformen gebildeten Gegenständen und Filmen verwendet werden.

#### Verfahren zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs

Ein Beispiel des Verfahrens zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs ist ein Verfahren, das ein Mischen von zwei oder mehreren Polymeren mit einem organophilen Ton umfaßt. Der organophile Ton und die Polymere können gemeinsam gemischt werden, oder sie können auch in willkürlicher Reihenfolge gemischt werden.

Dieser Schritt des Mixens kann beispielsweise in einem Lösungsmittel wie einem organischen Lösungsmittel und einem Öl durchgeführt werden. Dem folgt der Schritt des Entfernen des Lösungsmittels. Dies führt zu verbesserten Dis-

pergiereigenschaften des organophilen Tons.

Weiter wird der oben angesprochene Schritt des Mischens unter Erhitzen des Copolymers und des organophilen Tons auf eine Temperatur durchgeführt, die gleich ihren Erweichungspunkten oder Schmelzpunkten ist oder höher liegt als diese. Noch mehr bevorzugt wird eine Scherkraft auf das Copolymer und den organophilen Ton während des Schritts des Mischens aufgebracht. Dies führt zu einem einheitlichen Dispergieren des organophilen Tons in den Polymeren. Es ist besonders bevorzugt, daß die Polymere und der organophile Ton unter Aufbringung einer Scherkraft mittels eines Extruders schmelzgeknetet werden.

Wenn man dieses Herstellungsverfahren durchführt, wird der organophile Ton fein in dem Polymer, das eine funktionelle Gruppe umfaßt, dispergiert. Weiter ist es gemäß der Verfahrensweise der vorliegenden Erfindung möglich, einen Harz-Verbundstoff zu erhalten, der ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie beispielsweise eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit und insbesondere einen ausgezeichneten Elastizitätsmodul aufweist.

Man geht davon aus, daß die vorstehend genannten Vorteile durch den folgenden Mechanismus zustande gebracht werden: Wenn das Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, mit einem organophilen Ton gemischt wird, der eine Mehrschichten-Struktur aufweist, tritt das Polymer zwischen die Schichten des organophilen Tons ein. Da die funktionelle Gruppe des Polymers eine hohe Affinität zur Oberfläche des Tons hat, bleibt das Polymer zwischen den Schichten des organophilen Tons stabilisiert. Durch diesen Mechanismus kann eine Einlagerungs-Verbindung erhalten werden, in der das Polymer zwischen die Schichten des organophilen Tons eingelagert ist. Außerdem dispergiert die Scherkraft, die zum Zeitpunkt des Schmelznetzwerks aufgebracht wird, den organophilen Ton auf molekularer Ebene.

Das Verfahren zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt das Modifizieren eines Polymers durch Einführen einer funktionellen Gruppe in das Polymer und das Kneten des modifizierten Polymer und eines organophilen Tons unter Erhalt des Verbundstoffs aus den beiden Komponenten.

Der oben genannte Begriff "Modifizieren", wie er in der Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, bedeutet, daß man eine funktionelle Gruppe an eine Seitenkette und/oder an eine Hauptkette eines Polymer bindet. Ein modifiziertes Polymer ist daher ein Polymer, das eine funktionelle Gruppe an eine Seitenkette und/oder eine Hauptkette des Polymer gebunden aufweist.

Bei der Durchführung des oben genannten Verfahrens wird der organophile Ton fein in der das modifizierte Polymer umfassenden Matrix dispergiert. Weiter ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, einen Harz-Verbundstoff mit exzellenten mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise exzenter mechanischer Festigkeit und insbesondere einem ausgezeichneten Elastizitätsmodul zu erhalten.

Man geht davon aus, daß die oben genannten Vorteile durch den folgenden Mechanismus zustande gebracht werden: Das modifizierte Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, tritt dann, wenn es mit einem organophilen Ton gemischt wird, der eine Mehrschichten-Struktur aufweist, zwischen die Schichten des organophilen Tons. Da die funktionelle Gruppe des modifizierten Polymer eine hohe Affinität zur Oberfläche des Tons aufweist, bleibt das modifizierte Polymer zwischen den Schichten des organophilen Tons stabilisiert. Durch diesen Mechanismus kann eine Einlagerungs-Verbindung erhalten werden, in der das modifizierte Polymer zwischen die Schichten des organophilen Tons eingelagert ist. Außerdem dispergiert die Scher-

kraft, die zum Zeitpunkt des Schmelznetzwerks aufgebracht wird, den organophilen Ton auf molekularer Ebene.

Noch spezieller werden der organophile Ton und das modifizierte Polymer gemischt, und die Mischung wird auf eine Temperatur erhitzt, die gleich dem Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt des modifizierten Polymers ist oder höher als der Erweichungspunkt oder der Schmelzpunkt liegt. Vorgezogene wird eine Scherkraft zum Zeitpunkt des Mischens aufgebracht, da es die aufgebrachte Scherkraft möglich macht, den organophilen Ton fein in dem modifizierten Polymer zu dispergieren. Am meisten bevorzugt wird ein Schritt des Schmelznetzwerks durchgeführt, wofür man einen Extruder verwendet, während eine Scherkraft aufgebracht wird. Zum Zeitpunkt des Schmelznetzwerks können ein organisches Lösungsmittel, ein Öl oder dergleichen zugesetzt werden, um das Dispergiervermögen des organophilen Tons zu verbessern.

Es ist auch möglich, in einem vorderen Teil eines Extruders ein Polymer zu modifizieren und in einem sich daran anschließenden Teil des Extruders einen Verbundstoff dadurch herzustellen, daß man den organophilen Ton dem modifizierten Polymer zusetzt. In diesem Fall ist es bevorzugt, daß der höchstmögliche Anteil an modifizierendem Mittel an das Polymer gebunden wird und als freies modifizierendes Mittel nicht mehr zugegen ist.

Weiter ist es auch möglich, einen Extruder mit einem Polymer, einem Reagens zum Modifizieren des Polymers und einem organophilen Ton zu füllen, um so gleichzeitig die Modifikation durchzuführen und die beiden Komponenten zu einem Verbundstoff zu verarbeiten. Außerdem ist es auch möglich, ein Polymer und den organophilen Ton im vorderen Teil eines Extruders zu mischen und in einem daran anschließenden Teil des Extruders ein Reagens für die Modifikation zuzusetzen.

Wie oben festgestellt, kann das Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung leicht durchgeführt werden und kann einen Verbundstoff liefern, der einen weiten Bereich von Anwendungen hat.

Die funktionelle Gruppe, die durch den Schritt der Modifikation eingeführt wird, ist nicht in besonderer Weise beschränkt, solange sie zwischen die Tonschichten eingelagert werden kann. Ob eine funktionelle Gruppe zwischen die Schichten des Tons eingelagert wird oder nicht, kann im Rahmen einer Verfahrensweise des Messens des Zwischenschicht-Abstands des organophilen Tons, der mit einer Verbindung gemischt ist, die eine funktionelle Gruppe aufweist, mittels Röntgenbeugung beurteilt werden. Wenn eine Einlagerung stattgefunden hat, ist der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons aufgeweitet.

Einige bevorzugte Beispiele der funktionellen Gruppen werden nachfolgend angegeben, sind jedoch nicht beschränkt auf: Funktionelle Gruppen wie beispielsweise Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatische Ringe wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe, Pyrrol-Ringe, Furan-Ringe und Thiophen-Ringe. Durch diese Gruppen steigt das Dispergiervermögen des organophilen Tons in dem modifizierten Polymer weiter an.

Im Fall eines Polymers mit einer funktionellen Gruppe wie beispielsweise Polystyrol ist die funktionelle Gruppe, die zur Modifikation eingeführt werden soll, vorgezogene eine funktionelle Gruppe, die eine größere Wechselwirkung mit den Schichten des Tons zeigt.

Die Menge an funktionellen Gruppen, die in das Polymer eingeführt werden soll, liegt vorzugsweise bei 0,001 bis 1 mMol/g, (d. h. 0,01 bis 10 Gew.-%, berechnet als Maleinsäureanhydrid-Äquivalent). Wenn die Menge innerhalb dieses Bereichs liegt, kann der organophile Ton fein dispergiert werden, während die physikalischen Eigenschaften des Polymers beibehalten werden. Wenn die Menge geringer als 0,001 mMol/g ist, kann der organophile Ton nicht fein dispergiert werden, da das Polymer nicht zwischen die Schichten des Tons eingelagert werden kann. Wenn andererseits die Menge größer ist als 1 mMol/g, können die physikalischen Eigenschaften des Polymers nicht beibehalten werden, und zwar wegen des Auftretens von beispielsweise Trennung oder Vernetzung einer Polymerkette zu dem Zeitpunkt, wenn das Polymer modifiziert wird.

Aus denselben Gründen, wie sie oben beschrieben wurden, ist die Menge an in das Polymer einzuführender funktioneller Gruppe vorzugsweise 0,005 bis 0,5 mMol/g (d. h. 0,05 bis 5 Gew.-%, berechnet als Maleinsäureanhydrid-Äquivalent).

Das Verfahren zum Modifizieren des Polymers ist nicht in besonderer Weise begrenzt, und es kann ein bekanntes Verfahren angewendet werden. Beispielsweise wird ein Polymer in einem Lösungsmittel gelöst, und anschließend wird eine funktionelle Gruppe in das Polymer durch Reaktion zwischen dem Polymer und einem Reagens (Modifizierungsmittel) in der Lösung eingeführt. In dieser Reaktion kann ein Initiator zur Bildung von Radikalen wie beispielsweise ein Peroxid verwendet werden.

Alternativ dazu wird in einer Misch-Vorrichtung, einem Extruder oder dergleichen das Polymer geschmolzen, und eine Verbindung, die eine funktionelle Gruppe aufweist, wird der Schmelze zugesetzt, so daß die funktionelle Gruppe in das Polymer eingeführt wird. Bei diesem Misch-Schritt wird dann, wenn ein Initiator zur Bildung von Radikalen wie beispielsweise ein Peroxid zugegen ist, die funktionelle Gruppe wirksam eingeführt. In diesem Fall ist es wünschenswert, daß die Menge des modifizierenden Mittels, das nicht an das Polymer gebunden wurde, kleiner ist.

Wie oben festgestellt, kann das Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung leicht durchgeführt werden und kann zu einem Verbundstoff führen, der einen weiten Anwendungsbereich aufweist.

(b) Fall, in dem das Polymer ein Copolymer ist, das eine funktionelle Gruppe umfaßt

Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt, ist ein Copolymer 1, das eine funktionelle Gruppe 10 aufweist, ein Copolymer, das aus einem eine funktionelle Gruppe aufweisenden Monomer 11 bzw. einem funktionalen Monomer, das eine funktionelle Gruppe 10 aufweist, und einem Monomer 12 besteht, das mit dem funktionalen Monomer 11 copolymerisierbar ist.

Die Verteilung der funktionalen Monomere in dem Copolymer ist nicht in besonderer Weise beschränkt. Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt, kann das Copolymer ein alternierendes Copolymer sein (Fig. 4C), in dem ein eine funktionelle Gruppe aufweisendes Monomer bzw. funktionales Monomer und ein damit copolymerisierbares Monomer abwechselnd aneinander gebunden sind, oder es kann ein statistisches Copolymer sein (Fig. 4A), in dem funktionale Monomere 11 bzw. funktionelle Gruppen aufweisende Monomere 11 statistisch in dem Copolymer 1 verteilt sind. Andererseits können Sequenzen einer Mehrzahl der funktionalen Monomere 11 bzw. funktionelle Gruppen aufweisende Monomere 11 in dem Copolymer verteilt sein, wie dies in Fig. 4B gezeigt ist. Allgemein nähert sich in dem Maße, wie die

Menge an funktionalen Monomeren in dem Copolymer steigt, das Copolymer notwendigerweise einem Block-Copolymer.

Außerdem kann das Copolymer durch die Gegenwart eines Monomers, das zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen aufweist, verzweigt sein.

Die funktionelle Gruppe, die eingeführt wird, ist nicht in besonderer Weise beschränkt, solange sie zwischen die Schichten des Tons eingelagert werden kann. Ob eine funktionelle Gruppe zwischen die Schichten eines Tons eingelagert wird oder nicht, kann durch Messen des Zwischenschicht-Abstands des organophilen Tons, der mit einem funktionalen Monomer gemischt ist, mittels Röntgenbeugung beurteilt werden. Wenn die Einlagerung stattgefunden hat, ist der Zwischenschicht-Abstand des organophilen Tons aufgeweitet.

Einige bevorzugte Beispiele der funktionellen Gruppen, die eingelagert werden können, werden nachfolgend angegeben, sind jedoch nicht beschränkt auf: Funktionelle Gruppen wie beispielsweise Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen, Imid-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatische Ringe wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe, Pyrrol-Ringe, Furan-Ringe und Thiophen-Ringe.

Das funktionale Monomer ist nicht in besonderer Weise beschränkt, solange es ein polymerisierbares Monomer ist, das die funktionelle Gruppe aufweist. Eine oder mehrere funktionelle Gruppen sind in dem Monomer zugegen. Wenn zwei oder mehrere funktionelle Gruppen zugegen sind, können die funktionellen Gruppen gleich oder verschieden sein. Beispiele des Monomers, das eine derartige funktionelle Gruppe aufweist, schließen ein: Acryl-Monomere wie beispielsweise Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat und Propyl-(meth-)acrylat; Acrylamide wie beispielsweise (Meth-) Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid und Ethyl-(meth-)acrylamid; Verbindungen, die ein ungesättigtes Kohlenstoffatom aufweisen, wie beispielsweise (Meth-) Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleimid sowie Monomere, die aromatische Ringe aufweisen, wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe und Thiophen-Ringe, z. B. Styrol, Vinylpyridin und Vinylthiophen.

Das eine funktionelle Gruppe aufweisende Monomer bzw. funktionale Monomer kann ein Monomer sein, das zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen (z. B. Vinyl-Gruppen) in einem Molekül aufweist.

Der Gehalt an dem funktionelle Gruppen aufweisenden Monomer in dem Copolymer liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 50 Mol-%. Innerhalb dieses Bereichs kann der organophile Ton fein in dem Copolymer dispergiert werden. Wenn der Gehalt geringer ist als 0,01 Mol-%, kann der organophile Ton nicht fein dispergiert werden. Wenn andererseits der Gehalt höher liegt als 50 Mol-%, kann der organophile Ton nicht fein dispergiert werden.

Die Menge an dem funktionalen Monomer in dem Copolymer liegt noch mehr bevorzugt bei 0,05 bis 50 Mol-%, am meisten bevorzugt bei 0,05 bis 40 Mol-% und besonders bevorzugt bei 0,05 bis 30 Mol-%. Innerhalb dieser Bereiche kann der organophile Ton noch feiner in dem Copolymer dispergiert werden.

Beispiele des Monomers, das mit dem funktionalen Monomer copolymerisierbar ist, schließen Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit einer Doppelbindung wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten und Penten; Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit einer Dreifach-Bindung wie beispiels-

weise Acetylen und Propin und Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit zwei oder mehreren konjugierten ungesättigten Bindungen wie beispielsweise Butadien und Isopren ein. Eine verzweigte Struktur oder eine Ringstruktur kann in der Kohlenwasserstoff-Kette dieser Verbindungen zugegen sein.

Abhängig von der Kombination mit dem funktionalen Monomer können die oben aufgezählten Monomere Acryl-Monomere wie beispielsweise Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat und Propyl-(meth-)acrylat, Acrylamide wie beispielsweise (Meth-) Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid und Ethyl-(meth-)acrylamid und Monomere mit aromatischen Ringen wie beispielsweise Styrol und Methylstyrol sein. Der aromatische Ring kann eine Substituenten-Gruppe aufweisen, wie im Fall von Methylstyrol. Außerdem kann das Monomer zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen in einem Molekül aufweisen.

Wenn eine Kombination von Monomeren verwendet wird, ist ein Monomer, das eine größere Wechselwirkung mit der Tonschicht aufweist, definiert als ein funktionales Monomer. Beispielsweise ist Styrol, das eine größere Wechselwirkung mit der Tonschicht zeigt, ein funktionales Monomer im Fall eines Ethylen-Styrol-Copolymers. Vinyloxazolin, das eine größere Wechselwirkung mit der Tonschicht zeigt, ist ein funktionales Monomer im Fall eines Styrol-Vinyloxazolin-Copolymers.

Das Verfahren zur Herstellung des Copolymers ist nicht in besonderer Weise beschränkt, und es kann ein bekanntes Verfahren angewendet werden.

Wenn beispielsweise ein Vinyl-Monomer verwendet wird, kann ein gewünschtes Copolymer erhalten werden durch eine Radikal-Polymerisation, eine anionische Polymerisation, eine kationische Polymerisation oder eine Koordinations-Polymerisation. Beispiele der Radikal-Polymerisation schließen eine Masse-Polymerisation (bulk polymerisation), eine Emulsions-Polymerisation, eine Suspensions-Polymerisation und eine Hochdruck-Polymerisation ein. Im Fall einer Koordinations-Polymerisation kann ein Copolymer aus einem funktionalen Monomer und einem nicht-polaren Monomer durch beispielsweise ein Verfahren erhalten werden, wie es offenbart ist in der Druckschrift WO 96/23010.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Copolymers liegt vorzugsweise bei 5000 bis 10 000 000. Innerhalb dieses Bereichs ist die Verarbeitbarkeit des resultierenden Harz-Verbundstoffs gut, und die mechanischen Eigenschaften werden verbessert. Wenn das Molekulargewicht geringer ist als 5000, können die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs schlecht sein. Wenn andererseits das Molekulargewicht über 10 000 000 liegt, kann ein Verarbeitbarkeits-Problem bei dem harzartigen Verbundstoff auftreten.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Copolymers liegt noch mehr bevorzugt bei 10 000 bis 1 000 000 und am meisten bevorzugt bei 100 000 bis 1 000 000. Innerhalb dieser Bereiche können die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs weiter verbessert werden.

Jedoch kann das Formbarkeits-Problem verträglich mit dem Problem der Erreichung mechanischer Eigenschaften gemacht werden, indem man das Molekulargewicht durch Vernetzen beispielsweise mittels eines Vernetzungsmittels oder durch Bestrahlen mit Elektronenstrahlen nach dem Bilden des Copolymers oder gleichzeitig mit dem Bilden des Copolymers erhöht.

Ein Beispiel der Verfahrensweisen zur Herstellung der Harz-Verbundstoffe ist ein Verfahren, in dem ein Harz-Verbundstoff durch Mischen eines Copolymers und eines organo-

nophilen Tons hergestellt wird.

Als ein Beispiel des Mischens werden das Copolymer und der organophile Ton in einem Lösungsmittel wie beispielsweise einem organischen Lösungsmittel oder einem Öl gemischt, und das Lösungsmittel wird nach dem Abschluß des Mischens entfernt. Dieses Verfahren verbessert die Dispergierbarkeit des organophilen Tons.

Weiter wird ein Copolymer mit einem organophilen Ton bei einer Temperatur gemischt, die gleich dem Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt des Copolymers ist oder höher als der Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt des Copolymers ist. Es ist bevorzugt, daß eine Scherkraft während dieses Misch-Schrittes aufgebracht wird. Dieses Verfahren macht es möglich, den organophilen Ton einheitlich in dem Copolymer zu dispergieren. Es ist besonders bevorzugt, das Copolymer und den organophilen Ton mittels eines Extruders zu schmelzen und zu kneten, während man eine Scherkraft aufbringt.

Diese Verfahrensweisen machen es möglich, den organophilen Ton fein in einer Matrix, die das Copolymer umfaßt, zu dispergieren. Nach diesen Verfahrensweisen kann ein Harz-Verbundstoff erhalten werden, der ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie exzellente mechanische Festigkeit und einen exzellenten Elastizitätsmodul aufweist.

Die oben beschriebenen Vorteile werden vermutlich durch den folgenden Mechanismus bewirkt: Wenn das Copolymer mit einer funktionellen Gruppe mit einem organophilen Ton gemischt wird, der eine Mehrschichten-Struktur aufweist, tritt das Copolymer zwischen die Schichten des organophilen Tons. Da die funktionelle Gruppe des Copolymers eine hohe Affinität zu der Oberfläche des Tons hat, wird das Copolymer stabilisiert und zwischen den Schichten des organophilen Tons gehalten. Wegen dieser Struktur wird eine Einlagerungs-Verbindung erhalten, die den organophilen Ton, der das Copolymer zwischen seinen Schichten eingelagert enthält, umfaßt. Außerdem dispergiert die Scherkraft, die zum Zeitpunkt des Schmelzknetens aufgebracht wird, den organophilen Ton auf molekularem Niveau. Als Ergebnis wird ein Harz-Verbundstoff, in dem der organophile Ton einheitlich im Copolymer dispergiert ist, erhalten.

Speziell in einem Copolymer, in dem die Verteilung der funktionellen Gruppen einfach gesteuert werden kann, kann die funktionelle Gruppe an einer speziellen Stelle angeordnet werden. Deswegen kann eine ausreichende Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Tons und der funktionellen Gruppe erreicht werden, und daher kann der Ton einfach in dem Copolymer durch Aufbringen einer schwachen Scherkraft dispergiert werden.

Der organophile Ton, sein Zwischenschicht-Abstand und seine Anwendung im Rahmen eines Harz-Verbundstoffs, der von dem Polymer (b) Gebrauch macht, sind dieselben wie diejenigen des Harzverbundstoffs, der von dem Polymer (a) Gebrauch macht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die am meisten bevorzugte Ausführungsform die folgende:

(1) Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton und Polymere umfaßt, worin das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren mit Inkompatibilität besteht, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe umfaßt.

In diesem Fall wird eines der Polymere eine Matrix, und das andere (damit nicht verträgliche) Polymer bildet eine Micelle in der Matrix. Ein organophiler Ton wird auf molekularer Ebene in dem eine funktionelle Gruppe umfassenden Polymer dispergiert, die eine hohe Affinität zu dem organophilen Ton aufweist.

(2) Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton

und Polymere umfaßt, worin das Polymer aus zwei oder mehreren Polymeren besteht, die miteinander nicht verträglich (inkompatibel) sind, worin die Polymere aus einer Kombination eines modifizierten Polypropylens und eines Ethylen-Propylen-Kautschuks gebildet sind.

(3) Harz-Verbundstoff, der einen organophilen Ton und Polymere umfaßt, wobei die Polymere zwei oder mehrere Polymere sind, die miteinander nicht verträglich (inkompatibel) sind, worin die Polymere aus einer Kombination aus Homopolypropylen und einem modifizierten Ethylen-Propylen-Kautschuk gebildet sind oder aus einer Kombination aus einem Butyl-Kautschuk und einem modifizierten Ethylen-Propylen-Kautschuk gebildet sind.

### Beispiele

Beispiele der Polymere, die aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet sind, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe umfaßt, sind in den Beispielen 1 bis 6 und in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Beispiele der Polymere, die aus Copolymeren bestehen, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, sind in den Beispielen 7 bis 11 und in den Vergleichsbeispielen 2 bis 4 beschrieben.

#### Beispiel 1

Ein Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 1 wird unter Bezugnahme auf Fig. 2D beschrieben.

Ein Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 1 umfaßt zwei oder mehrere Polymere und einen organophilen Ton. Eines der Polymere ist ein Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, und das andere Polymer ist ein Polymer, das keine funktionelle Gruppe aufweist. Beide Polymere sind nicht miteinander verträglich.

##### (1) Herstellung eines organophilen Tons

Na-Montmorillonit (Marke "Kunipia F"; Hersteller: Firma Kunimine Kogyo Co., Ltd.) wurde hergestellt als Schichtenstruktur-Tonmineral. 80 g Na-Montmorillonit wurden in 5000 ml Wasser dispergiert, das bei 80°C gehalten wurde. Eine Lösung, die hergestellt worden war durch Lösen von 28,5 g Stearylamin und 11 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in 2000 ml Wasser bei 80°C, wurde dieser Na-Montmorillonit-Dispersionsflüssigkeit zugesetzt. Der erzeugte Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und dreimal mit bei 80°C gehaltenem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Niederschlag gefriergetrocknet. Auf diese Weise wurde der Montmorillonit mit Stearylammonium-Ionen organophil gemacht, und es wurde ein organophiler Montmorillonit als organophiler Ton erhalten. Das auf diesem Wege erhaltene Material wird nachfolgend kurz als "C-18-Mt" bezeichnet. Der Gehalt an anorganischer Substanz (bestimmt als Glührückstand) in dem organophilen Montmorillonit betrug 68 Gew.-%. Der Zwischen-schicht-Abstand in dem Produkt C18-Mt betrug nach Röntgenbeugung 22 Å (2,2 nm).

##### (2) Herstellung der Polymere

Ein modifizierter Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR) (Marke: "Toughmer MP0610"; Hersteller: Firma Mitsui Petrochemical Co., Ltd.; dieser wird nachfolgend als "modifizierter EPR" bezeichnet) wurde als Polymer mit einer funktionellen Gruppe hergestellt. Der Gehalt an Maleinsäurean-

hydrid in dem modifizierten EPR betrug 0,04 mMol/g.

Parallel dazu wurde ein Homopolypropylen (Marke: "MA2"; Hersteller: Firma Mitsubishi Chemical Co., Ltd.; dieses Produkt wird nachfolgend als "Homo PP" bezeichnet) als Polymer hergestellt, das keine funktionelle Gruppe aufwies.

##### (3) Herstellung des Harz-Verbundstoffs

10 700 g Homo PP, 300 g des modifizierten EPR und 15 g des Produktes C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff von Beispiel 1 erhalten.

15 Als nächstes wurde der Dispersionszustand von C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff bewertet. Der Dispersionszustand des Tons (Montmorillonit) wurde bewertet durch Untersuchen einer geschmolzenen Probe, die aus dem Harz-Verbundstoff gemäß diesem Beispiel hergestellt worden war, durch visuelles Anschauen, Untersuchen mit einem optischen Mikroskop und Untersuchen mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß ein Polymer aus Homo PP eine Matrix **821** bildete, und das andere Polymer aus modifiziertem EPR eine Micelle **822** in der Matrix **821** bildete, wie dies in Fig. 2D gezeigt ist. Auf diesem Wege wurde eine inkompatibilisierte Matrix **82**, die zwei oder mehr miteinander nicht verträgliche Polymere umfaßte, gebildet. Der so gebildete Zustand kann als einem See und Inseln ähnliche Struktur angesehen werden, die einen See (Matrix) und darin schwimmende Inseln (Micellen) umfaßt. Da die beiden Polymere Homo PP und modifizierter EPR miteinander nicht verträglich sind, sammeln sich deren Moleküle jeweils, und dies führt zu der oben beschriebenen Struktur aus See und darin schwimmenden Inseln.

Außerdem war der organophile Ton **3** in der Micelle **822** der inkompatibilisierten Matrix **82** dispergiert. Es wird angenommen, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß das Polymer aus modifiziertem EPR eine funktionelle Gruppe (eine Maleinsäureanhydrid-Gruppe) umfaßt, die eine hohe Affinität zu dem organophilen Ton hat, und daß diese funktionelle Gruppe in Wechselwirkung mit dem organophilen Ton tritt, so daß der organophile Ton (C18-Mt) in der aus dem Polymer, das die funktionelle Gruppe aufweist, gebildeten Micelle dispergiert ist.

#### Beispiel 2

Der Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 2 wurde unter Verwendung von Butyl-Kautschuk (Marke: "Butyl 268"; Hersteller: Firma Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) als Polymer hergestellt, das keine funktionelle Gruppe aufweist.

60 600 g des Butyl-Kautschuks wurden zusammen mit 400 g des modifizierten EPR und 15 g des Produktes C18-Mt, das in Beispiel 1 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 120°C schmelzgeknetet. Der Gehalt an Maleinsäureanhydrid in dem Polymer betrug 0,04 mMol/g. Auf diesem Wege wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

65 Der Dispersionszustand des C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise bewertet wie derjenige in Beispiel 1. Es wurde eine TEM-Photographie (Photographie mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop) aufgenommen, die in Fig. 7 gezeigt ist. Wie in dieser Photographie ersichtlich ist, bilden der Butyl-Kautschuk und der modifizierte EPR eine aus See und darin schwimmenden Inseln bestehende Struktur aufgrund der Tatsache, daß sie nicht miteinander verträglich sind. Das C18-Mt war

nur in den aus modifiziertem EPR bestehenden Inseln (Micellen) in der Größenordnung von Nanometern dispergiert (Fig. 2D). In der Photographie ist der modifizierte EPR in Form der schwarzen Teile wahrnehmbar.

### Beispiel 3

Der Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 3 wurde unter Verwendung von mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem PP und EPR als zwei Polymeren hergestellt, die miteinander nicht verträglich sind.

Als mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes PP wurde das Produkt PO1015 (Marke; Hersteller: Firma Exxon Co., Ltd.) verwendet, und dieses Produkt wird nachfolgend kurz als "modifiziertes PP" bezeichnet. Der Maleinsäureanhydrid-Gehalt in dem modifizierten PP betrug 0,02 mMol/g.

Außerdem wurde als EPR das Produkt V0131 verwendet, das von der Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd. hergestellt wird.

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs wurden 700 g des modifizierten PP und 300 g des EPR zusammen mit 35 g des Produktes C18-Mt, das in Beispiel 1 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise bewertet wie derjenige von Beispiel 1. Als Ergebnis bildete der Harz-Verbundstoff eine inkompatibilisierte Matrix 82, wie dies in Fig. 2B gezeigt ist. Das modifizierte PP bildete eine Matrix 821, und der EPR bildete eine Micelle 822. Das Produkt C18-Mt als der organophile Ton 3 war nur in dem modifizierten PP, das die Matrix 821 bildete, in der Größenordnung von Nanometern dispergiert.

### Beispiel 4

Der Harz-Verbundstoff von Beispiel 4 wurde unter Verwendung von modifiziertem PP und modifiziertem EPR als zwei Polymeren hergestellt, die nicht miteinander verträglich sind.

Als modifiziertes PP wurde das modifizierte PP (Marke "PO1015"; Hersteller: Firma Exxon Co., Ltd.) verwendet, das auch in Beispiel 3 verwendet worden war. Als modifizierter EPR wurde der modifizierte EPR (Marke "Toughmer MP0610"; Hersteller: Firma Mitsui Petrochemical Co., Ltd.) verwendet, der in Beispiel 1 verwendet worden war. Der Gehalt an Maleinsäureanhydrid in dem modifizierten PP betrug 0,02 mMol/g, während derjenige in dem modifizierten EPR 0,04 mMol/g betrug.

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs wurden 700 g des modifizierten PP und 300 g des modifizierten EPR zusammen mit 35 g des Produktes C18-Mt, das in Beispiel 1 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde auf dieselbe Art und Weise bewertet wie in Beispiel 1. Als Ergebnis bildeten zwei Arten von Polymeren, die aus dem modifizierten PP und dem modifizierten EPR bestanden, eine inkompatibilisierte Matrix, wie dies in Fig. 2C gezeigt ist. Das modifizierte PP bildete eine Matrix 821, und der EPR bildete eine Micelle 822. C18-Mt als organophile Ton 3 war sowohl in der Phase des modifizierten PP als Matrix 821 als auch in der Phase des modifizierten EPR als Micelle 822 in der Größenordnung von Nanometern dispergiert.

### Beispiel 5

Der Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 5 wurde hergestellt unter Verwendung von Polystyrol und einem Copolymer aus Styrol als verträglichem bzw. kompatiblem Polymer.

Als Polystyrol, das ein Polymer ist, das keine funktionelle Gruppe aufweist, wurde das Produkt mit der Marke "Toupolene" verwendet, das von der Firma Mitsui Toatsu Co., Ltd. hergestellt wird. Als Styrol-Copolymer wurde ein Styrol-Vinyloxazolin-Copolymer verwendet (Marke "Epocross RPS-1005"; Hersteller: Firma Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.). Der Gehalt an Oxazolin (funktionelle Gruppe) in dem Styrol-Copolymer betrug 5 Gew.-%.

Außerdem wurde als organophiler Ton ein Montmorillonit verwendet, der durch Verwendung von Trimethylstearylamin als organischem Mittel organophil gemacht worden war. Das Herstellungsverfahren des Harz-Verbundstoffs ist wie folgt:

Na-Montmorillonit (Marke: "Kunipia F"; Hersteller: Firma Kunimine Kogyo Co., Ltd.) wurde als Tonmineral mit Schichtenstruktur hergestellt. 80 g Na-Monounorillonit wurden in 5000 ml Wasser dispergiert, das bei 80°C gehalten wurde. 36,8 g Trimethylstearylaminiumchlorid wurden in 2000 ml Wasser bei 80°C gelöst, und die resultierende Lösung wurde der Na-Montmorillonit-Dispersionsflüssigkeit zugesetzt. Der hergestellte Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und wurde dreimal mit bei 80°C gehaltenem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Niederschlag gefriergetrocknet. Auf diesem Wege wurde der Montmorillonit durch Trimethylstearylaminium-Ionen organophil gemacht, und es wurde ein organophiler Montmorillonit als organophiler Ton erhalten. Das erhaltene Material wird nachfolgend kurz als "C18TM-Mt" bezeichnet.

Der Gehalt an anorganischer Substanz (ermittelt als Glührückstand) in dem organophilen Montmorillonit betrug 66 Gew.-%. Der Zwischenschicht-Abstand in dem Material C18TM-Mt betrug gemäß Röntgenbeugung 22 Å (2,2 nm).

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel wurden 600 g des Polystyrols und 400 g des Styrol-Copolymers zusammen mit dem Material C18TM-Mt mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18TM-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise bewertet wie derjenige von Beispiel 1. Als Ergebnis wurde gefunden, daß die beiden Arten der Polymere 100 und 101, die aus dem Polystyrol und dem Styrol-Copolymer gebildet wurden, miteinander verträglich waren und eine kompatibilisierte Matrix 81 bildeten, wie sie in Fig. 1 gezeigt ist. C18TM-Mt als organophile Ton 3 war in der kompatibilisierten Matrix 81 in der Größenordnung von Nanometern dispergiert.

### Beispiel 6

Der Harz-Verbundstoff von Beispiel 6 wurde unter Verwendung von PPO und einem Styrol-Copolymer als miteinander verträglichen Polymeren hergestellt.

Als PPO wurde das Material PPO534 verwendet, das von der Firma GE Co., Ltd. hergestellt wird. Als Styrol-Copolymer wurde das Styrol-Vinyloxazolin-Copolymer verwendet (Marke "Epocross RPS-1005", das eine Oxazolin-Gruppe (eine funktionelle Gruppe) in einer Menge von 5 Gew.-% aufweist; Hersteller: Firma Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.).

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel wurden 850 g des PPO und 150 g des Styrol-Copo-

lymers zusammen mit 35 g des Produktes C18TM-Mt, wie es in Beispiel 5 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 250°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18TM-Mt-Produktes in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise wie derjenige von Beispiel 1 bewertet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß das PPO und das Styrol-Copolymer miteinander verträglich waren und eine kompatibilisierte Matrix 81 bildeten, wie sie in Fig. 1 gezeigt ist. C18TM-Mt als organophiler Ton 3 war in der kompatibilisierten Matrix 81 in der Größenordnung von Nanometern dispergiert.

#### Vergleichsbeispiel 1

Der Harz-Verbundstoff von Vergleichsbeispiel 1 wurde unter Verwendung von zwei Polymeren hergestellt, von denen keines funktionelle Gruppen aufweist.

Die beiden Polymere waren Homo PP (Marke "MA2"; Hersteller: Firma Mitsubishi Chemical Co., Ltd.) und EPR (Marke "V0131"; Hersteller: Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd.).

Zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel wurden 700 g des Produktes Homo PP und 300 g des EPR zusammen mit 35 g des Produktes C18-Mt, wie es in Beispiel 1 verwendet worden war, mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet.

Der Dispersionszustand des C18-Mt in dem erhaltenen Harz-Verbundstoff wurde in derselben Weise wie derjenige von Beispiel 1 bewertet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Produkt Homo PP und das Produkt EPR eine nicht miteinander verträgliche Matrix bildeten. C18-Mt wurde nicht fein in der inkompatibilisierten Matrix dispergiert. Außerdem war weder Homo PP noch EPR zwischen Schichten des C18-Mt-Produktes eingelagert.

#### Beispiel 7

Der Harz-Verbundstoff gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Fig. 3, 4A bis 4C, 6 und 8 erklärt.

Wie in Fig. 3 gezeigt, umfaßt der Harz-Verbundstoff 5 gemäß diesem Beispiel einen organophilen Ton 3, der in einem Copolymer 1 dispergiert ist, das eine funktionelle Gruppe 10 aufweist.

Wie in den Fig. 4A bis 4C gezeigt, ist das Copolymer ein Copolymer aus einem funktionalen Monomer 11 bzw. einem eine funktionelle Gruppe aufweisenden Monomer 11, das eine funktionelle Gruppe 10 aufweist, und einem Monomer 12, das mit dem funktionalen Monomer 11 copolymerisierbar ist. Das funktionale bzw. funktionelle Gruppen aufweisende Monomer 11 und das Monomer 12 sind in dem Copolymer regelmäßig oder unregelmäßig verteilt. Wie in Fig. 6 gezeigt, ist der organophile Ton 3 ein Ton, in dem organische Onium-Ionen 6 über ionische Bindungen mit den Schichten des Tons 7 verbunden sind, die eine hydrophile Oberfläche aufweisen.

Wie in Fig. 8 gezeigt, wurde ein Harz-Verbundstoff erhalten durch ein Verfahren, in dem das Copolymer 1, das die funktionellen Gruppen aufweist, und der organophile Ton 3 unter Anwendung einer Scherkraft schmelzgeknetet wurden, so daß das Copolymer 1 und der organophile Ton 3 zu einem Verbundstoff verarbeitet werden.

#### (1) Herstellung eines organophilen Tons

Na-Montmorillonit (Marke "Kunipia F"; Hersteller: Firma Kunimine Kogyo Co., Ltd.) wurde als Schichtenstruktur-Tonmineral hergestellt. 80 g Na-Montmorillonit

wurden in 5000 ml Wasser dispergiert, das bei 80°C gehalten wurde. Eine Lösung, die durch Auflösen von 28,5 g Stearylamin und 11 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in 2000 ml Wasser bei 80°C hergestellt worden war, 5 wurde dieser Na-Montmorillonit-Dispersionsflüssigkeit zugesetzt. Der hergestellte Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und wurde dreimal mit Wasser gewaschen, das bei 80°C gehalten wurde. Anschließend wurde der Niederschlag gefriergetrocknet. Auf diesem Wege wurde der 10 Montmorillonit mit Stearylammmonium-Ionen organophil gemacht, und es wurde ein organophiler Montmorillonit als organophiler Ton erhalten. Das erhaltene Produkt wird nachfolgend als C18-Mt bezeichnet. Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem organischen Montmorillonit betrug 15 68 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand. Der Zwischen-schicht-Abstand in dem Produkt C18-Mt betrug gemäß Röntgenbeugung 22 Å (2,2 nm).

#### (2) Herstellung eines Harz-Verbundstoffs

Ein Ethylen-Methylmethacrylat-Copolymer, d. h. das Produkt "Acryft 306-1", Hersteller: Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd., wurde als Copolymer verwendet. Dieses Copolymer wird nachfolgend als "Acryft" bezeichnet. Der Gehalt an Methylmethacrylat in dem Produkt Acryft betrug 20 2 Mol-%.

Als nächstes wurden 1500 g Acryft und 120 g C18-Mt geschmolzen und unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C geknetet. Auf diese Weise wurde 30 der Harz-Verbundstoff gemäß diesem Beispiel erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

#### Dispersionszustand des Tons

Der Harz-Verbundstoff von Beispiel 7 wurde zu einem Gegenstand spritzgeformt. Ein Teststück zur Untersuchung wurde aus dem Gegenstand herausgeschnitten. Der Dispersionszustand des Tons in diesem Teststück wurde durch 40 visuelle Beobachtung, Betrachten durch ein optisches Mikroskop und Betrachten durch ein Elektronenmikroskop untersucht.

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels wurde spritzgeformt und so ein Teststück erhalten. Das so erhaltene Teststück wurde einem Zugfestigkeits-Test bei 25°C unterzogen, und der Dehnungsmodul wurde gemessen. Die Kopf-Geschwindigkeit zum Zeitpunkt der Messung wurde auf 10 mm/min festgesetzt.

Gemäß den Ergebnissen der Messung war der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels um das 1,7fache höher als derjenige von Acryft.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels wurde unter Erhalt eines Teststücks spritzgeformt. Anschließend wurde das so hergestellte Teststück der Messung der dynamischen Viskoelastizität unterworfen und so der Wert des dynamischen Elastizitätsmoduls erhalten. Die für die Messung angewendete Frequenz war 10 Hz, und die Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde, war 30°C.

Entsprechend den Ergebnissen der Messung war der Wert des dynamischen Elastizitätsmoduls des Harz-Verbund-

toffs dieses Beispiels um das 1,9fache höher als derjenige von Acrylt.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels wurde mittels einer Heißpresse zu einem 0,5 mm dicken Blatt geformt. Dieses Blatt wurde der Messung der Gasdurchlässigkeit unter Verwendung von Stickstoffgas unterzogen und so der Gasdurchlaß-Koeffizient erhalten.

Gemäß den Ergebnissen der Messung war der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel um das 0,54fache kleiner als der von Acrylt, was die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften anzeigt.

#### Beispiel 8

In dem Harz-Verbundstoff gemäß Beispiel 8 wird ein Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer als Copolymer verwendet.

Für die Herstellung des Harz-Verbundstoffs gemäß diesem Beispiel wurde ein Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer (Produkt "Nuclele N0200H", Hersteller: Firma DuPont-Mitsui Chemical Co., Ltd.) verwendet. Dieses Copolymer wird nachfolgend als "Nuclele" bezeichnet. Der Gehalt an Methacrylsäure in dem Produkt Nuclele betrug 0,8 Mol-%.

Als nächstes wurden 1500 g Nuclele und 120 g C18-Mt mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff gemäß diesem Beispiel erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, gemessen als Glühstückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden auf dieselbe Weise bestimmt wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,7fachen des Dehnungsmoduls von Nuclele.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels betrug das 2,0fache dessen von Nuclele.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels war um das 0,52fache geringer als derjenige von Nuclele, was die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften zeigt.

#### Beispiel 9

Der Harz-Verbundstoff von Beispiel 9 macht Gebrauch von einem Styrol-Vinyloxazolin-Copolymer und von Montmorillonit, der in eine organische Substanz durch Zusatz von Trimethylstearylamin überführt worden war, als organophilem Ton.

Zuerst wurde zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs

dieses Beispiels Montmorillonit mit Trimethylstearylamin als organischer Substanz auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung des oben beschriebenen Produktes C18-Mt modifiziert. Der so erhaltene organophile Montmorillonit wird nachfolgend als "C18TM-Mt" bezeichnet.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Produkt C18TM-Mt betrug 66 Gew.-%, gemessen als Glühstückstand. Der Zwischenschicht-Abstand, bestimmt durch Röntgenbeugung, des Produktes C18TM-Mt betrug 22 Å (2,2 nm).

Als nächstes wurde zur Herstellung des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels ein Styrol-Vinyloxazolin-Copolymer (das Produkt "Epocross RPS"; Hersteller: Firma Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co.; Ltd.) als Copolymer ausgewählt. Dieses Copolymer wird nachfolgend als "Epocross" bezeichnet. Der Gehalt an Oxazolin in dem Produkt Epocross betrug 5 Mol-%.

1500 g Epocross und 120 g C18TM-Mt wurden mittels eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, gemessen als Glühstückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden auf dieselbe Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,5fachen des Dehnungsmoduls von Epocross.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte einen Wert des 1,55fachen des Wertes von Epocross.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 0,6fachen des Gasdurchlaß-Koeffizienten von Epocross. Dies zeigt die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften an.

#### Beispiel 10

In dem Harz-Verbundstoff des Beispiels 10 wird ein Styrol-Methacrylsäure-Copolymer als Copolymer verwendet.

Zuerst wurden 100 g Styrol, 0,033 g Methacrylsäure und 0,5 g BPO (Benzoylperoxid) in Benzol (als Lösungsmittel) gelöst und die resultierende Lösung wurde 3 h lang bei 80°C gehalten. Das Lösungsmittel Benzol wurde entfernt, und das

Styrol-Methacrylsäure-Copolymer wurde erhalten. Dieses Copolymer wird nachfolgend bezeichnet als "SMCPa". Der Gehalt an Methacrylsäure als dem funktionelle Gruppen aufweisenden Monomer in dem Produkt SMCPa betrug 0,05 Mol-%.

1500 g SMCPa und 120 g C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden auf dieselbe Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,6fachen dessen von SMCPa.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,6fachen dessen von SMCPa.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 0,58fachen dessen von SMCPa. Dies zeigt die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften an.

#### Beispiel 11

In dem Harz-Verbundstoff von Beispiel 11 wird ein Styrol-Methacrylsäure-Copolymer als funktionelle Gruppen aufweisendes Monomer bzw. funktionales Monomer verwendet, das 0,5 Mol-% Methacrylsäure enthält.

Zuerst wurden 100 g Styrol, 0,33 g Methacrylsäure und 0,5 g BPO (Benzoylperoxid) in Benzol (als Lösungsmittel) gelöst, und die resultierende Lösung wurde für 3 h bei 80°C gehalten. Anschließend wurde Benzol als Lösungsmittel entfernt, und es wurde das Styrol-Methacrylsäure-Copolymer erhalten. Dieses Copolymer wird nachfolgend bezeichnet als "SMCPb". Der Gehalt an Methacrylsäure als dem funktionellen Gruppe aufweisenden Monomer in SMCPb betrug 0,5 Mol-%.

1500 g SMCPb und 120 g des Produktes C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 5,0 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden in derselben Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels in der Größenordnung von Nanometern dispergiert war.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,6fachen dessen von SMCPb.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,6fachen dessen

von SMCPb.

#### Gassperr-Eigenschaften

5 Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte einen Wert des 0,55fachen dessen von SMCPb; dies zeigt die Verbesserung der Gassperr-Eigenschaften an.

#### Vergleichsbeispiel 2

Der Harz-Verbundstoff von Vergleichsbeispiel 2 macht Gebrauch von Polypropylen (Produkt "MA2"; Hersteller: Firma Mitsubishi Chemical Co., Ltd.; nachfolgend bezeichnet als "MA") als Polymer.

1500 g MA und 110 g C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 200°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Vergleichsbeispiels erhalten.

20 Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff betrug 4,8 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden in derselben Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton (C18-Mt) in Form von Teilchen in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels dispergiert war, die Größen im Bereich von 10 µm bis

30 1 mm hatten. Es trat nahezu keine Änderung des Zwischen-schicht-Abstands des Tons ein.

#### Zugfestigkeits-Test

35 Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Vergleichsbeispiels hatte einen Wert des 1,06fachen dessen von MA. So war der verstärkende Effekt des Tons auf den Verbundstoff nur gering.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte einen Wert des 1,2fachen dessen von MA.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs des Beispiels hatte den Wert des 1,01fachen dessen von MA, was die Verschlechterung der Gassperr-Eigenschaften anzeigt.

55 Die obigen Ergebnisse zeigen an, daß das Polypropylen, das keine funktionellen Gruppen aufweist, nicht zwischen die Tonschichten eingelagert wird und daher der Ton nicht fein dispergiert wird. Die Ergebnisse zeigen außerdem, daß ein verstärkender Effekt des Tons auf das Verbundmaterial und ein die Gassperr-Eigenschaften verbessernder Effekt des Tons kaum wahrgenommen werden können.

#### Vergleichsbeispiel 3

Der Harz-Verbundstoff von Vergleichsbeispiel 3 macht Gebrauch von einem Ethylen-Propylen-Kautschuk (Produkt: "Esprene" VO131; Hersteller: Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd.; nachfolgend bezeichnet als "Esprene") als Polymer.

65 1500 g Esprene und 110 g C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 150°C schmelz-

geknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz im Harz-Verbundstoff betrug 4,8 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden in derselben Weise bewertet wie in Beispiel 7.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton in Form von Teilchen in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels dispergiert war, die Größen im Bereich von 10 µm bis 1 mm hatten. Nahezu keine Änderung trat im Zwischenschicht-Abstand des Tons auf.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,04fachen dessen von Esprene. So war der verstärkende Effekt des Tons auf den Verbundstoff nur gering.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,08fachen dessen von Esprene.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,02fachen dessen von Esprene; dies zeigt die Verschlechterung der Gassperr-Eigenschaften an.

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß das Polypropylen, das keine funktionelle Gruppe aufweist, nicht zwischen die Ton-schichten eingelagert wird und daher der Ton nicht fein dispergiert wird. Die Ergebnisse zeigen auch, daß der verstärkende Effekt des Tons auf den Verbundstoff und ein die Gassperr-Eigenschaften verbessernder Effekt des Tons kaum wahrgenommen werden können.

#### Vergleichsbeispiel 4

Der Harz-Verbundstoff von Vergleichsbeispiel 4 macht Gebrauch von einem Polymethylmethacrylat (Produkt "Papet G"; Hersteller: Firma Kuraray Co., Ltd.; nachfolgend bezeichnet als "PMMA") als Polymer.

1500 g PMMA und 110 g des Produktes C18-Mt wurden unter Verwendung eines Doppelschnecken-Extruders bei 220°C schmelzgeknetet. Auf diese Weise wurde der Harz-Verbundstoff dieses Beispiels erhalten.

Der Gehalt an anorganischer Substanz in dem Harz-Verbundstoff war 5,0 Gew.-%, bestimmt als Glührückstand.

Die physikalischen Eigenschaften des Harz-Verbundstoffs wurden in derselben Weise wie in Beispiel 7 bewertet.

#### Dispersionszustand des Tons

Es wurde gefunden, daß der organophile Ton (C18-Mt) in Form von Teilchen in dem Harz-Verbundstoff dieses Beispiels dispergiert war, die Größen im Bereich von 1 µm bis 10 µm hatten.

#### Zugfestigkeits-Test

Der Dehnungsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,03fachen dessen von PMMA.

#### Dynamische Viskoelastizität

Der dynamische Elastizitätsmodul des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,07fachen dessen von PMMA.

#### Gassperr-Eigenschaften

Der Gasdurchlaß-Koeffizient des Harz-Verbundstoffs dieses Beispiels hatte den Wert des 1,05fachen dessen von PMMA, was die Verschlechterung der Gassperr-Eigenschaften anzeigt.

#### Patentansprüche

1. Harz-Verbundstoff, umfassend einen organophilen Ton und ein Polymer, worin

- (a) das Polymer zwei oder mehrere Polymere umfaßt, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe aufweist; oder
- (b) das Polymer ein Copolymer umfaßt, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

2. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 1, worin das Polymer zwei oder mehrere Polymere umfaßt, worin wenigstens eines der Polymere eine funktionelle Gruppe aufweist.

3. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin die zwei oder mehreren Polymere miteinander verträglich sind.

4. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die zwei oder mehreren Polymere hinsichtlich der Struktur der Hauptkette identisch oder ähnlich sind.

5. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 4, worin die Kombination der zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus Polyethylen und modifiziertem Polyethylen, eine Kombination aus Polypropylen und modifiziertem Polypropylen oder eine Kombination aus einem Ethylen-Propylen-Kautschuk und einem modifizierten Ethylen-Propylen-Kautschuk umfaßt.

6. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die zwei oder mehreren Polymere dasselbe Strukturelement gemeinsam haben.

7. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 6, worin die Kombination der zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus einem Ethylen-Acrysäure-Copolymer und Polyethylen oder eine Kombination aus einem Ethylen-Methylacrylat-Copolymer und Polyethylen umfaßt.

8. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Kombination der zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus Polyphenylenoxid und Polystyrol, eine Kombination aus Polystyrol und Polyvinylmethylether, eine Kombination aus Polyvinylchlorid und Polycaprolacton, eine Kombination aus Polymethylmethacrylat und Polyvinylidenfluorid oder eine Kombination aus einem Polycarbonat und einem Methylmethacrylat umfaßt.

9. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin die zwei oder mehreren Polymere miteinander unverträglich sind.

10. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 9, worin das Matrix-Polymer unter den zwei oder mehreren Polymeren eine funktionelle Gruppe aufweist.

11. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 9 oder Anspruch 10, worin die zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus modifiziertem Polypropylen und Ethylen-Propylen-Kautschuk umfassen.

12. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 9, worin sowohl das Matrix-Polymer als auch das Micellen-Poly-

mer unter den zwei oder mehreren Polymeren eine funktionelle Gruppe aufweisen.

13. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 12, worin die zwei oder mehreren Polymere eine Kombination aus modifiziertem Polypropylen und modifiziertem Ethylen-Propylen-Kautschuk umfassen. 5

14. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 9, worin das Micellen-Polymer unter den zwei oder mehreren Polymeren eine funktionelle Gruppe aufweist.

15. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 14, worin die Kombination aus den zwei oder mehreren Polymeren eine Kombination aus Homopolypropylen und modifiziertem Ethylen-Propylen-Kautschuk oder eine Kombination aus Butyl-Kautschuk und modifiziertem Ethylen-Propylen-Kautschuk umfassen. 10

16. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin das Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, ein Copolymer ist, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

17. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 16, worin das Copolymer ein statistisches Copolymer ist, in dem die funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere statistisch in dem Copolymer verteilt sind, ein alternierendes Copolymer ist, in dem ein funktionelle Gruppen aufweisendes Monomer und ein damit copolymerisierbares Monomer abwechselnd miteinander verbunden sind, oder ein Copolymer ist, in dem Sequenzen einer Mehrzahl der funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere verteilt sind. 15

18. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 17, worin die funktionelle Gruppe wenigstens eine funktionelle Gruppe umfaßt, die aus der Gruppe gewählt ist, die besteht aus: Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen, Imid-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatischen Ringen wie beispielsweise Benzol-Ringen, Pyridin-Ringen, Pyrrol-Ringen, Furan-Ringen und Thiophen-Ringen. 20

19. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin das Polymer, das eine funktionelle Gruppe aufweist, ein modifiziertes Polymer ist, das eine funktionelle Gruppe aufweist, die in das Polymer auf dem Weg der Modifikation eingeführt wurde. 45

20. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 19, worin die Menge der funktionellen Gruppe, die in das Polymer eingeführt werden soll, bei 0,001 bis 1 mMol/g liegt. 50

21. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 19, worin das Polymer, das einer Modifikation unterworfen wird, wenigstens ein Polymer ist, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polypenten, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Buten-Copolymere, Polybutadien, Polyisopren, hydriertes Polybutadien, hydriertes Polyisopren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Ethylen-Buten-Dien-Copolymere, Butyl-Kautschuk, Polystyrol, Styrol-Butadien-Copolymere, Copolymer aus Styrol und hydriertem Butadien, Polyamide, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Polyphenylenether, Polyphenylsulfide, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyarylate, Polymethylpenten, Polyphthalimid, Polyethernitril, Polybenzimidazol, Polycarbodimid, Polytetrafluorethylen, Fluor-Harze, Polyamidimide, Polyetherimide, Flüssigkristall-Polymer, Epoxy-Harze, Melamin-Harze, Harnstoff-Harze, Diallylphthalat- 55

Harze, Phenol-Harze, Polysilane, Polysiloxane, Silicong-Harze und Urethan-Harze.

22. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 2, worin das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Polymers im Bereich von 5000 bis 10 000 000 liegt.

23. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 1, worin das Polymer ein Copolymer umfaßt, das eine funktionelle Gruppe aufweist.

24. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 23, worin das Copolymer ein statistisches Copolymer ist, in dem die funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere statistisch in dem Copolymer verteilt sind, ein alternierendes Copolymer ist, in dem ein funktionelle Gruppen aufweisendes Monomer und ein damit copolymerisierbares Monomer abwechselnd miteinander verbunden sind, oder ein Copolymer ist, in dem Sequenzen einer Mehrzahl der funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere verteilt sind.

25. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 23, worin die funktionelle Gruppe, die eingelagert werden kann, wenigstens eine funktionelle Gruppe ist, die gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Säureanhydrid-Gruppen, Carboxyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen, Thiol-Gruppen, Epoxy-Gruppen, Halogenid-Gruppen, Ester-Gruppen, Amid-Gruppen, Harnstoff-Gruppen, Urethan-Gruppen, Ether-Gruppen, Thioether-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen, Phosphonsäure-Gruppen, Nitro-Gruppen, Amino-Gruppen, Oxazolin-Gruppen, Imid-Gruppen und Isocyanat-Gruppen sowie aromatischen Ringen wie beispielsweise Benzol-Ringen, Pyridin-Ringen, Pyrrol-Ringen, Furan-Ringen und Thiophen-Ringen. 20

26. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 23, worin die funktionelle Gruppen aufweisenden Monomere wenigstens ein Monomer sind, das aus der Gruppe gewählt ist, die besteht aus: Acryl-Monomeren, Acrylamiden, Verbindungen, die ein ungesättigtes Kohlenstoffatom aufweisen, und Monomeren, die aromatische Ringe aufweisen, wobei die Acryl-Monomere Methyl-(meth-)acrylat, Ethyl-(meth-)acrylat oder Propyl-(meth-)acrylat sind, die Acryl-Amide (Meth-) Acrylamid, Methyl-(meth-)acrylamid oder Ethyl-(meth-)acrylamid sind, die Verbindungen, die ein ungesättigtes Kohlenstoffatom aufweisen (Meth-) Acrylsäure, Maleinsäure-anhydrid oder Maleimid sind, und die Monomere, die aromatische Ringe wie beispielsweise Benzol-Ringe, Pyridin-Ringe oder Thiophen-Ringe aufweisen, Styrol, Vinylpyridin oder Vinylthiophen sind. 25

27. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 24, worin der Gehalt an dem funktionelle Gruppen aufweisenden Monomer in dem Copolymer 0,01 bis 50 Mol-% beträgt.

28. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 27, worin der organophile Ton gebildet wird durch eine Ionenbindung zwischen organischen Onium-Ionen und der Oberfläche des Tons.

29. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 28, worin das organische Onium-Ion sechs oder mehr Kohlenstoffatome umfaßt.

30. Harz-Verbundstoff nach Anspruch 28 oder Anspruch 29, worin das organische Onium-Ion wenigstens ein Onium-Ion ist, das gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Hexylammonium-Ionen, Octylammonium-Ionen, 2-Ethylhexylammonium-Ionen, Dodecylammonium-Ionen, Laurylammonium-Ionen, Hexadecylammonium-Ionen, Octadecylammonium-Ionen (Stearylammonium-Ionen), Dioctyldimethylammonium-Ionen, 30

Trioctylammonium-Ionen, Distearyldimethylammonium-Ionen, Stearyltrimethylammonium-Ionen und Laurat-Ammonium-Ionen.

31. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 28 bis 30, worin die Kation-Austauschkapazität des Tons 5 50 bis 200 Milliäquivalente pro 100 g Ton beträgt.

32. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 28 bis 31, worin der Ton wenigstens ein Ton ist, der gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Montmorillonit, Saponit, Hectorit, Beidellit, Stibensit, Nontronit, 10 Vermiculit, Halloysit und Glimmer.

33. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 28 bis 32, worin die zu verwendende Menge des organischen Onium-Ions 0,3 bis 3 Äquivalente der Ionen-Austauschkapazität des Tons ist. 15

34. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 33, worin die Zusatzmenge des organophilen Tons 0,01 bis 200 Gew.-Teile beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge von 100 Gewichtsteilen der zwei oder mehreren Polymere. 20

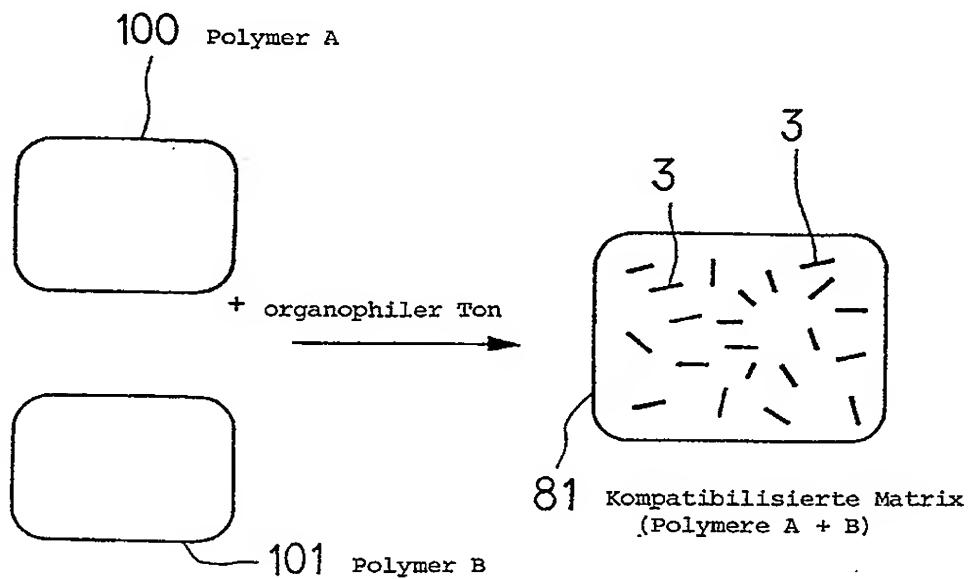
35. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 34, worin der organophile Ton in Form von Teilchen dispergiert ist, die Größen von 1 µm oder weniger aufweisen.

36. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 35, worin der organophile Ton eine Schichtenstruktur mit einem Zwischenschicht-Abstand aufweist, der gegenüber dem ursprünglichen Zwischenschicht-Abstand um 10 Å (1 nm) oder mehr aufgeweitet ist. 25

37. Harz-Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 36, worin der organophile Ton in Form einer Monoschicht dispergiert ist. 30

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

**- Leerseite -**

*Fig. 1A**Fig. 1B*

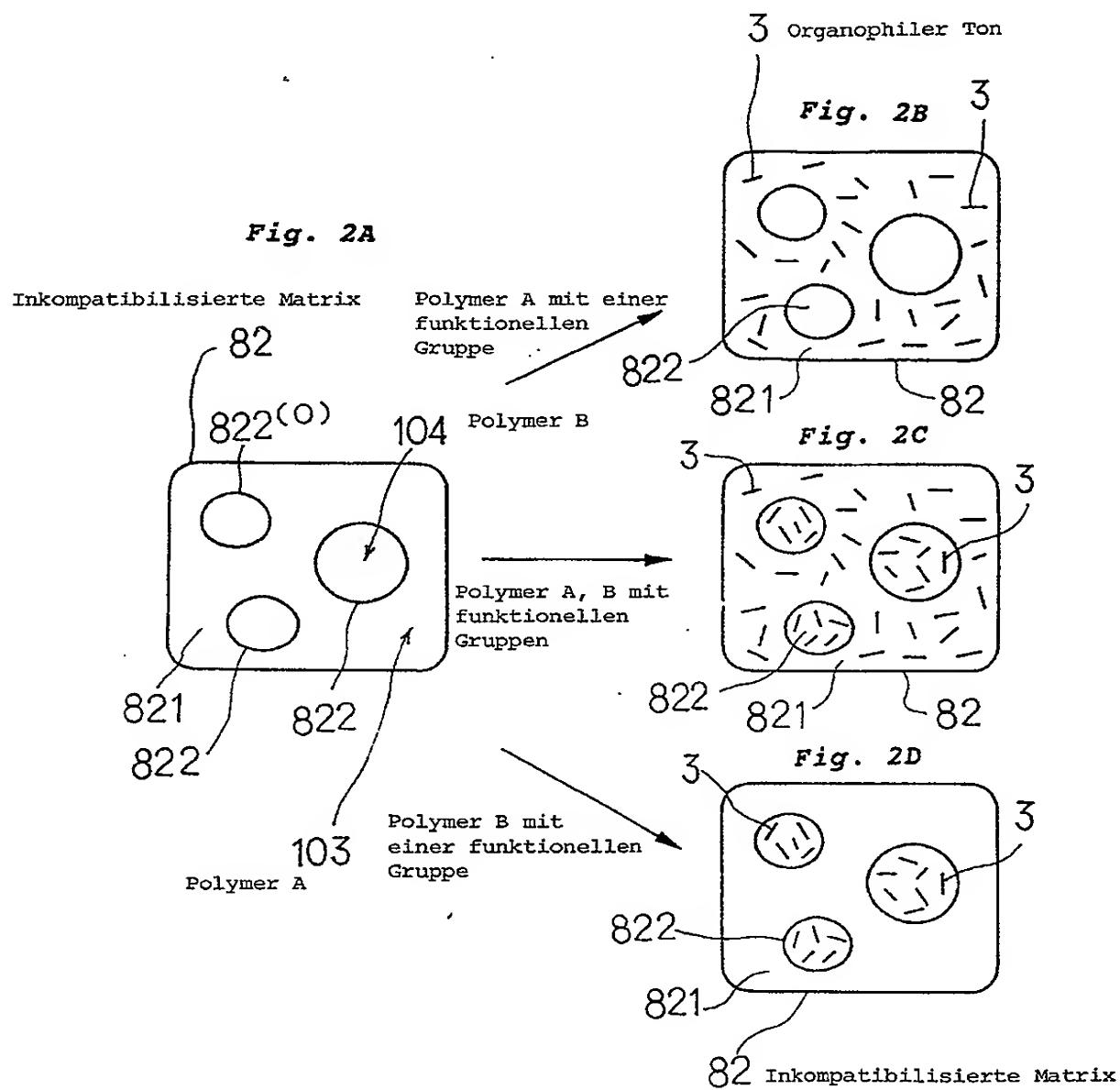


Fig. 3

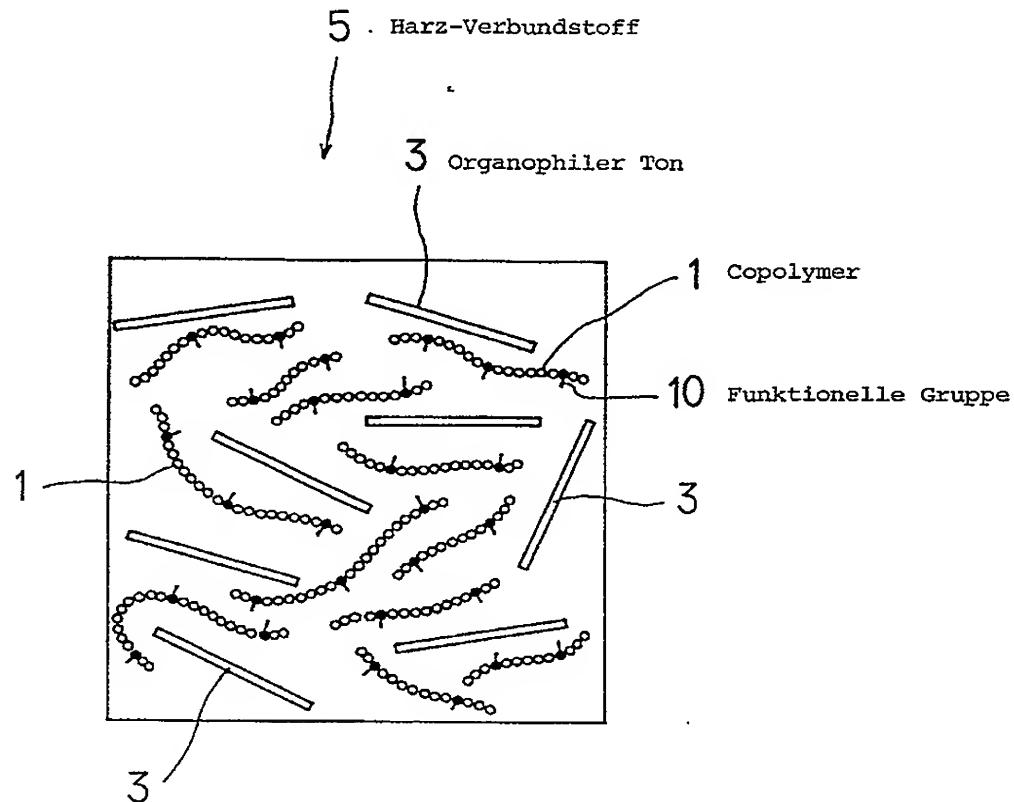


Fig. 4A

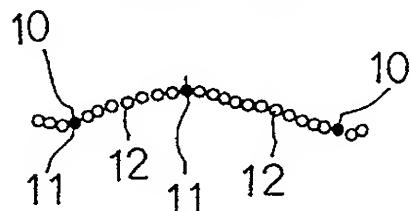


Fig. 4B

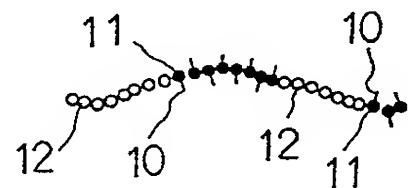
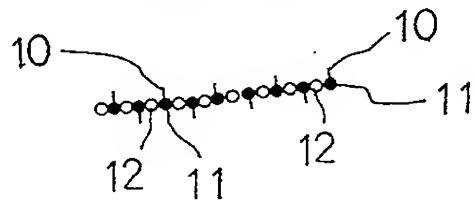
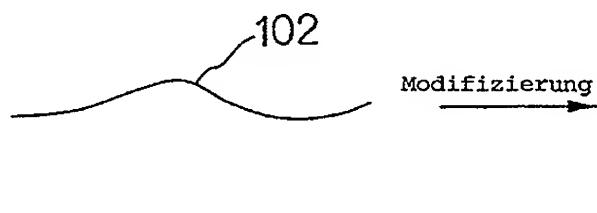
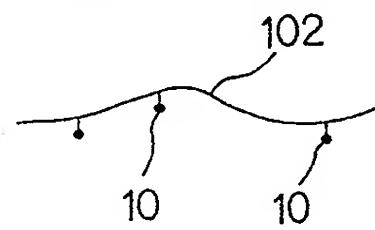


Fig. 4C



**Fig. 5A****Fig. 5B****Fig. 6**